



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>

Sci 1085.14 (49)



HARVARD
COLLEGE
LIBRARY

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXIX.

THE HISTORY OF THE REPUBLIC OF THE UNITED STATES

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

NEUN UND VIERZIGSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT FÜNF UND ZWANZIGSTER.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

THE
JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE
OF GREAT BRITAIN AND IRELAND
VOLUME 31. PART 1. 1901.

LONDON:
PUBLISHED BY THE INSTITUTE,
21, BEDFORD SQUARE, W.C.

1901.

PRINTED BY
HARRISON AND SONS, ST. MARTIN'S LANE.

ALL RIGHTS RESERVED.

THE INSTITUTE'S OFFICE IS AT 21, BEDFORD SQUARE, W.C.

ANNALEN
DER
P H Y S I K
UND
C H E M I E.

ZWEITE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

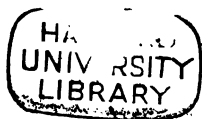
NEUNZEHNTER BAND.

NEBST DREI KUPFERTAFELN.

LEIPZIG, 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

Sci 1085.14 (49)



1507
54-151
1-23

I n h a l t

des Bandes XXXXIX der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber Hölz und Nebensonnen; von G. Galle.	1
II. Ueber die galvanischen Ketten aus zwei Flüssigkeiten und zwei einander nicht berührenden Metallen; von J. C. Poggendorff.	31
III. Ueber inducirte Ströme, welche bei galvanometrischer Gleichheit ungleich physiologisch wirken; von H. W. Dove.	72
IV. Beschreibung einiger einfachen und leicht zu behandelnden Vorrichtungen zur Anstellung der Licht-Interferenz-Versuche; von G. S. Ohm.	98
V. Einiges über einen Versuch des Hrn. De la Rive; von P. O. C. Vorsselman de Heer.	109
VI. Ueber die Thermo-Elektricität des Quecksilbers; von Demselben.	114
VII. Noch Einiges über die Thermo-Elektricität des Quecksilbers; von Demselben.	119
VIII. Volta'sche Entladung.	122
IX. Ueber die Einwirkung des Chlorätherins auf Schwefelkalium; von C. Löwig und S. Weidmann.	123
X. Ueber die Bildung salpetrigsaurer Salze auf directem Wege; von J. Fritzsche.	134

XI. Ueber Holzgeist, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsproducte durch Kali und Kalium; von S. Weidmann und E. Schweizer.	135
Verhalten des Holzgeistes zu Kali, S. 136 — zu Kalium, S. 137. — Xylit, S. 151. — Mesiten, S. 158. — Verhalten des Xylits zu Braunstein und Schwefelsäure, S. 159 — zu Kalilösung, S. 160 — zu Kalihydrat, S. 163. — Xylitsaures Kali, S. 164. — Verhalten des Kaliums zum Xylit, S. 179.	
XII. Darstellung metallischen Eisens auf nassem Wege. . .	182
XIII. Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak; von H. Rose.	183
1. Sulphat-Ammon, S. 185. — 2. Para-Sulphat-Ammon, S. 188. — 3. Das zerfließliche Salz, S. 196.	
XIV. Ueber die chemische Zusammensetzung des Heteroklins; von v. Ewreinoeff.	204
XV. Notiz über das Ammoniumamalgam; von C. F. Schönbein.	210
XVI. Ueber den Chabasit und Gmelinit; von C. Rammelsberg.	211
XVII. Bemerkungen über die Zusammensetzung des Eleutheres; von H. Hess.	219
XVIII. Ueber die Identität des Edwardsits und des Monazits; von G. Rose.	223
XIX. Vorläufige Notiz über Bildung und Darstellung des blauen Titanoxyds auf trockenem Wege, und über die Ursache der Farbe mancher Hohofenschlacke; von C. Kersten. . . .	231
XX. Zerlegung des Tachylyts vom Vogelsgebirge; von C. G. Gmelin.	232
XXI. Das Kaleidopolaroskop; von Fr. Petrina.	236
XXII. Ueber eine Verbesserung in der Construction des Kalkspathprisma mit einfachem Bilde; von W. Nicol. . . .	238
XXIII. Große Feuer, Hindernisse für Gewitterausbrüche. . .	239

Zweites Stück.

	Seite
I. Ueber Höfe und Nebensonnen; von G. Galle. (Schluß.)	241
II. Versuche mit dem Licht des Nordlichts.	292
III. Ueber Holzgeist, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsproducte durch Kali und Kalium; von S. Weidmann und E. Schweizer.	293
Mesit, S. 293. — Xylitnaphta, S. 297. — Xylitharz, S. 300. — Xylitöl, S. 301. — Betrachtungen, S. 307.	
IV. Ueber die Einwirkung des Chlors auf Terpenthinöl. . .	322
V. Ueber die Zersetzungsproducte, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Mercaptan gebildet werden; von C. Löwig und S. Weidmann.	323
Ueber die Zusammensetzung des Senföls.	340
VI. Ueber eine Gesetzmäßigkeit im specifischen Gewichte, welche bei Verbindungen einfacher Körper unter einander nach multiplen Verhältnissen stattfindet; von F. Ammermüller.	341
Zusatz vom Herausgeber.	356
VII. Künstliches Rothkupfererz; von C. Kersten.	358
VIII. Ueber Eläolith und Nephelin; von Th. Scheerer. . .	359
IX. Chemische Untersuchung der zersetzten Feldspathkrystalle aus dem rothen Porphyr von Ilmenau; von G. Crasso.	381
X. Ueber die Zusammensetzung der Afterskrystalle des Augits; von C. Rammelsberg.	387
XI. Ueber die Verzögerung der elektrischen Entladung durch Leiter, welche dem Schließungsdrahte der Batterie nahe stehen; von P. Riefa.	393
XII. Ueber die Zusammensetzung der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung; von E. Mitscherlich. .	400
XIII. Chemische Untersuchung der heißen Quellen von Ammaus am Galiläer Meer; von C. G. Gmelin.	413
XIV. Höhenmessungen im Kaukasus.	415
XV. Höhe des Argæus.	416

Drittes Stück.

	Seite
I. Tabellarische Uebersicht der Gase und Dämpfe, nach ihrer Zusammensetzung, Verdichtung und Dichtigkeit.	417
Zusatz. Das Vergasungsverhältniß einiger Elemente betreffend.	444
II. Ueber die chemische Zusammensetzung des Boracits, so wie diejenige der Verbindungen der Borsäure mit der Talkerde überhaupt; von C. Rammelsberg.	445
III. Ueber die Erscheinungen der sogenannten Ladungsäule mit besonderer Beziehung auf die Volta'sche Theorie der galvanischen Kette; von C. H. Pfaff.	461
IV. Ueber die Thermo-Elektricität der Krystalle; von W. Hanke.	493
V. Bedenken rücksichtlich einer beim Zusammenschlagen zweier Kieselsteine bemerkten vorgeblichen Licht-Erscheinung; von Ch. Doppler.	505
VI. Notiz über eine Volta'sche Säule von ungewöhnlicher Kraft; von C. F. Schönbein.	511
VII. Chemische Untersuchung des Noseans, Haüyns, Lasursteins und künstlichen Ultramarins; von F. Varrentrapp.	515
VIII. Beobachtungen über die Wassermengen einiger Flüsse, so wie auch der Quellen der Lippe und Pader; von G. Hagen.	522
IX. Verbesserung der Volta'schen Säule.	532
X. Ueber ein neues Vorkommen verschiedener Fossilien, welches mit dem zu Finbo in Schweden große Aehnlichkeit hat; von Th. Scheerer,	533
XI. Chemische Zerlegung des Poonablits und des Thulits; von C. G. Gmelin.	538
XII. Notizen. 1) Fällung des schwefelsauren Baryts, von N. Graeger, S. 540. — 2) Periodischer Wassererguß aus einem Schacht, S. 541. — 3) Periodische Salzquelle. S. 542.	

Viertes Stück.

	Seite
I. Von einigen neuen Eigenschaften des elektrischen Lichts in Bezug auf Phosphorescenz-Erregung; von Becquerel.	543
II. Ueber die Natur der vom elektrischen Funken ausgehenden und in der Ferne Phosphorescenz erregenden Strahlung; von Biot und Becquerel.	549
III. Neue Verfahrensarten zur Untersuchung der Sonnenstrahlung, sowohl der unmittelbaren als der zerstreuten; von Biot.	557
IV. Fortsetzung der Versuche über die Natur der Strahlungen, welche Phosphorescenz erregen und gewisse chemische Processe hervorrufen; von Biot.	562
V. Ueber die Fähigkeit gewisser Flüssigkeiten, die chemischen Wirkungen des zerstreuten Lichts zu verzögern; von F. Malaguti.	567
VI. Untersuchung über die Wärmestrahlung des elektrischen Funkens; von E. Becquerel.	574
VII. Betrachtungen und Erfahrungen über die Diathermansie oder Wärmefärbung der Körper; von M. Melloni.	577
VIII. Ueber die Absorption der Wärmestrahlen durch die Atmosphäre der Erde; von M. Melloni.	585
IX. Methode, subjective und complementäre Farbenerscheinungen zu erregen; von D. Splittgerber.	587
X. Ein Schönbein'sches Phänomen; von J. W. Döbereiner.	588
XI. Notiz über eine neue Volta'sche Säule; von L. F. Schönbein.	589
XII. Mikroskopische Untersuchung der Krystallisation des Selen; von J. Fröbel.	590
XIII. Entdeckung der arsenigen Säure in dem olivinähnlichen Mineral aus dem Meteoreisen von Atacama in Bolivia und Krasnojarsk; von C. Rumler.	591
XIV. Ueber den Antigorit, ein neues Mineral; von E. Schweizer.	595

	Seite
XV. Unthätigkeit des Kupfers als positiver Pol einer Stale in Salpeter-Schwefelsäure; von Grove.	600
XVI. Tabellarische Uebersicht der Gase und Dämpfe nach ihrer Zusammensetzung, Verdichtung und Dichtigkeit. (Schluss.) Erläuterungen.	601
XVII. Beobachtung von Nebenmonden.	632
Zusatz von G. Galle.	
XVIII. Notizen. 1) Natrongehalt des Petalits, S. 633. — 2) Gewitter im Norden, S. 634.	

Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. Galle, Fig. 1, S. 16; Fig. 2, S. 242; Fig. 3, S. 250; Fig. 4, S. 251; Fig. 5, S. 256; Fig. 6, S. 271; Fig. 7 und 8, S. 262; Fig. 9, S. 264; Fig. 10, S. 274; Fig. 11, S. 275; Fig. 12, S. 280. — Dove. Fig. 13, S. 81. — Vosselmann de Heer, Fig. 14 und 15, S. 116; Fig. 16, S. 121. — Pfaff, Fig. 17 S. 461; Fig. 18 *a* und *b*, S. 469; Fig. 19, S. 477. — G. Rose, Fig. 20, S. 225.
- Taf. II. Hankel, Fig. 1 und 2, S. 495; Fig. 3, S. 496; Fig. 4, 5, 6, S. 501; Fig. 7, S. 502; Fig. 8 bis 12, S. 502.
- Taf. III. Fröbel, Fig. 1 bis 7, S. 590 und 591. — Boysen, Fig. 8; S. 632.

I. *Ueber Höfe und Nebensonnen;*
von G. Galle.

Das Folgende enthält eine Reihe von Messungen über die Höfe und Nebensonnen, die ich in dem Zeitraume vom Januar 1838 bis Juli 1839 in Berlin angestellt habe, so wie einen Versuch, die über diesen Gegenstand vorhandenen theoretischen Untersuchungen in eine mehr unzweideutige und für alle Theile des Phänomens unverändert beibehaltene Hypothese zu vereinigen.

Was die Beschreibung der Erscheinungen betrifft, so setze ich die Abhandlung von Fraunhofer in Schumacher's astronomischen Abhandlungen, Heft III, und das von Brandes in Gehler's physikalischem Wörterbuche unter dem Artikel »Hof« Gegebene als bekannt voraus, und bemerke nur, daß die hier gesehenen Theile der Erscheinung folgende waren:

1) *Ringe*. Diese minder gebräuchliche Benennung, deren ich mich bei Führung meines Tagebuchs statt der Fraunhofer'schen »größere Höfe« bedient habe, um sie von den nicht damit zusammenhängenden »kleineren Höfen« schärfer zu unterscheiden (die ich bloß *Höfe* nannte), und um die Größenverschiedenheit sowohl der »größeren« als der »kleineren« Höfe unter sich ohne Unbequemlichkeit notiren zu können, erlaube ich mir im Folgenden beizubehalten. Die in dem angegebenen Zeitraume hier gesehenen Ringe waren lediglich die von etwa 22° Halbmesser.

2) *Horizontale Nebensonnen*. Darunter verstehe ich die diesem Ringe zugehörigen Nebensonnen links und rechts von der wahren Sonne, die bei tiefem Son-

nenstände im Umfange des Ringes, bei höherem Sonnenstande ausserhalb des Ringes sich befinden, so wie auch oft ohne den Ring selbst gesehen werden. Einmal sahe ich auch die von den Nebensonnen nach dem obersten und untersten Punkte des Ringes führenden *elliptischen Bogen*.

3) *Verticale Nebensonnen*, die glänzenden Stellen des Ringes, welche gewöhnlich den obersten und untersten Punkt desselben auszeichnen, und die sich in *die Berührungsbogen* verlängern, Bogen von entgegengesetzter oder auch von gleicher, aber dann wenigstens flacherer, Krümmung als der Ring den sie berühren. Es läßt sich zwischen den verticalen Nebensonnen und den Berührungsbogen keine Gränzlinie ziehen, indem erstere nie als gerundete Flecken, wie die horizontalen Nebensonnen, sondern immer verlängert erscheinen (worüber auch die Theorie Aufschluß giebt): daher ich beides ohne Unterschied Berührungsbogen genannt habe.

4) *Horizontalstreifen*, die weissen Kreise, die, wenn sie ausgebildet sind, in gleicher Höhe mit der Sonne um den ganzen Himmel gehen, am hellsten in der Nähe der Sonne und in einigen anderen Punkten ihres Umfanges sind, von denen ich aber hier nur zwei Mal Stücke, in der Nähe des Mondes, wahrgenommen habe.

5) *Verticalstreifen* (oder Lichtsäulen), die weissen Kreise, die vertical durch die Sonne (Mond) gehen, und die öfters sichtbar waren, aber auch nur schwach und höchstens auf einige Grade Entfernung von dem leuchtenden Gestirn.

Die Distanzen der Ringe und Nebensonnen von der wahren Sonne sind mittelst eines mit einem Diopter versehenen Octanten gemessen. Das direct gesehene Object war immer der Ring, das reflectirte die Sonne (oder der Mond). Meistens wurde nur das Roth, welches den inneren schärferen Rand bildet, gemessen, das Blau läßt sich in der Regel nicht deutlich erkennen, am besten noch bei den horizontalen Nebensonnen. Der Mittel-

punkt der Sonne wurde immer auf die Mitte der betreffenden Farbe gelegt, so daß es bei der Reduction keiner Berücksichtigung des Sonnenhalbmessers bedurfte. Die Farben Roth, Gelb, Blau sind in der nachfolgenden Zusammenstellung der Beobachtungen mit R. G. B. bezeichnet.



Indem ich seit dem Januar 1838 auch die schwächeren und unvollkommeneren Erscheinungen aufzeichnete, um die auch von anderen Beobachtern hervorgehobene Häufigkeit derselben zu bestätigen, beträgt die in der Zusammenstellung enthaltene Zahl der in 19 Monaten gesehenen

Ringe	78
horizontale Nebensonnen	45
elliptische Bogen	2
Berührungsbogen	28
Horizontalstreifen	1
Verticalstreifen	7

wozu noch aus den Jahren 1836 und 1837 kommen:

Ringe	10
horizontale Nebensonnen	5
Berührungsbogen	2
Horizontalstreifen	1
Verticalstreifen	1

Von diesen Erscheinungen beziehen sich ungefähr $\frac{3}{4}$ auf die Sonne und $\frac{1}{4}$ auf den Mond, was bei der kürzeren Zeitdauer, in der man den Mond beobachtet, ziemlich erklärlich ist. Auffallend ist jedoch, daß verhältnißmäßig die vollständigen Ringe weit häufiger um den Mond als um die Sonne, dagegen die Nebenmonde weit seltener als die Nebensonnen waren.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
1836.						
1	Jan. 2	7 ^h 30 ^m	Ring		22°	
2	Jan. 31	9 15	Ring			
3	Apr. 30	12 0	Ring			
4			Nebenmond rechts		} 24° 32'	
5			Nebenmond links			
6			Berührungsb. oben		21 38	
7			Verticalstreifen			
8			Horizontalstreifen			
9	Oct. 22	8 0	Ring			
10	Nov. 18	5 30	Ring			
1837.						
11	Jan. 20	10 45	Ring			
12	Jan. 21	12 0	Ring			
13	Apr. 21	11 0	Ring			
14			Nebenmond rechts			
15		12 0	Nebenmond links		23 35	
16		22 0	Berührungsb. oben		22 36	
17			Ring rechts			
18		24 0	Ring links R.		21 54	
19			G.		22 28	
20			B.		23 26	

1) Mit dem Theodoliten gemessen.






















3) Die Erscheinung währte von 10^h bis 13^h, wobei die Nebenmonde an Helligkeit häufig wechselten. Die VVolkform des Cirrus ging endlich in kleine, zusammenhängende Cumuli über, in denen die Erscheinung verschwand. Von den beiden, den Mond durchkreuzenden Streifen war der horizontale deutlicher als der verticale. Die Höhen des Mondes und der beiden Nebenmonde fanden sich gleich. Die Länge der Schweife der Nebenmonde betrug einige Grade.

13) Schwach.

14) Schwach.

15) Der hellste Theil (das Gelb). Von hier ab sind die Messungen mit dem Octanten gemacht.

16) Der Ring war nur oben und an den Seiten ausgebildet, also eine Art Nebensonnen.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
1837.						
21	Juni 9	23 ^h 0 ^m	Ring			
22	Dec. 15		Ring			
1838.						
23	Jan. 8		Ring			
24	Jan. 9	3 0	Nebensonne links	R. 	21° 55'	
25				B. 	22 45	
26			Nebensonne rechts			
27		6 15	Ring			
28	Jan. 10	0 47	Nebensonne rechts	R. 	22 29,3	3
29				G. 	22 58,5	2
30				B. 	23 31,3	3
31		0 52	Nebensonne links	R. 	22 36,0	2
32				B. 	23 43,5	2
33		1 0	Berührungsb. ob.	R. 	22 18,0	1
34				B. 	23 27,0	1
35	Jan. 11	22 30	Nebensonne links			
36			Nebensonne rechts			
37	Jan. 12	6 45	Verticalstreifen			
38	Jan. 15	11 45	Ring			
39			Verticalstreifen			
40	Jan. 18	3 33	Nebensonne links	R. 	21 39	1
41				G. 	21 59	1

21) Anfang einer aus VV. kommenden Trübung.

28) Die Nebensonnen lagen in der Rundung des Ringes, mit wenig schweifartiger Verlängerung nach außen.

33) Das Blau unkenntlich.

35) Der Himmel war fast heiter, bis zur Höhe der Sonne ein grauer rauchartiger Dunst. Die Luft flimmerte von zahllosen Schneekristallen, welche, mit dem Mikroskop untersucht, sich als lauter dünne 6seitige Blättchen zeigten, von vielleicht 1^{mm} Durchmesser und höchstens $\frac{1}{10}$ ^{mm} Dicke. Diese Blättchen waren es ohne Zweifel, die den grauen Dunst und in diesem die Nebensonnen bildeten. Sie zeigten unter dem Mikroskop, trotz ihrer Kleinheit, meist noch sehr künstliche Verzierungen.

37) Beim Aufgange desselben.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
	1838.					
42	Jan. 19	22 ^h 0 ^m	Verticalstreifen	☉		
43	Febr. 3	Vorm.	Ring	☉		
44		bis	Berührungsb. ob. R.	☉	21° 42,2	6
45		Abend	B.	☉	23 25,7	6
46			Verticalstreifen	☉		
47		Abeud	Ring unten	R. ☾	21 59,0	5
48				B. ☾	23 29,6	5
49			rechts	R. ☾	22 0,5	2
50				B. ☾	24 10,0	2
51		Morg.	Ring	☉		
52			Verticalstreifen	☉		
53		22 ^h 40 ^m	Nebensonne rechts	R. ☉	23 13,2	5
54				B. ☉	23 55,0	5
55			Nebensonne links	R. ☉	22 47,4	5
56				B. ☉	23 50,0	5
57		23 15	Nebensonne rechts	R. ☉	23 15,7	3
58				B. ☉	24 0,7	3
59			Nebensonne links	R. ☉	23 0,3	3
60				B. ☉	23 59,7	3
61			Ring	☉		

42) Schwach. Der Himmel dicht bezogen.

44) Bei der Ausbildung des Berührungsbogens verschwand der Ring mehr und mehr. Der Berührungsbogen war an der Berührungsstelle convexer gegen die Sonne, als in einiger Entfernung davon.

47) Die Helligkeit war ziemlich gleichförmig. Die Herumführung des Mondbildes mit dem Octanten ließ keine Abweichung des Ringes von der Kreisform erkennen, obwohl es mit bloßem Auge so schien.

51) Beides sehr schwach.

53) Der Ring verschwand und die Nebensonnen bildeten kleine farbige Flecken ohne Schweif. Die Differenz in der Distanz der beiden Nebensonnen ist etwas auffallend. Bei zwei terrestrischen Objecten fand ich keinen Unterschied, ob ich die Theilung des Octanten oben oder unten hielt.

No	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
1838.						
62	Febr. 13	3 ^h 30 ^m	Berührungs b. ob. R.	☉	21 55,0	2
63			Berührungs b. oben B.	☉	23° 11',0	2
64			Der Ring links R.	☉	21 15,0	1
65				B.	22 39,0	1
66	Febr. 20	Nachm.	Ring	☉		
67	Febr. 24	Nachm.	Ring	☉		
68	Febr. 28	Mittag	Ring	☉		
69	März 10	8 ^h 45 ^m	Ring	R. ☾	21 35	5
70	März 16	3 30	Ring	☉		
71	März 19	23 0	Ring	☉		
72	März 21	19 32	Ring	☉		
73	Apr. 4	11 30	Ring	R. ☾	21 26	2
74					22 5	
75	Apr. 10	5 26	Berührungs b. oben	☉		
76		bis	Berührungs b. oben	☉		
77		10 0	Verticalstreifen	☉		
78			Horizontalstreifen	☉		
79			Nebenmond links	☉		
80	Apr. 17	Nachm.	Berührungs b. oben	☉		
81	Apr. 19	18 ^h 50 ^m	Ring	☉		
82	Apr. 20	18 50	Ring	☉		

62) Wenig lebhaft.

66) Am hellsten oben.

67) Schwache Spuren.

68) Schwache Spuren nach oben.

69) Unten am lebhaftesten.

70) In Cirrus über tieferem Cumulostratus.

72) Der obere Theil.

73) Stürmisch. Um 12^h verschwunden.

74) Mittelst des Jupiters der nahe am inneren Rande des Ringes stand.

75) Fasriger Cirrus aus VNVV.

78) Von dem Horizontalstreifen und dem Nebenmonde sah man nur schwache Spuren.

82) In Cirrus über tieferen Cumulis.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung,	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
1838.						
83	Apr. 22	2 ^h 15 ^m	Ring	○		
84	Apr. 24	18 20	Nebensonne links R.	○	22° 21',0	3
85			B.	○	23 25,3	3
86		20 0	Nebensonne rechts	○		
87	Apr. 25	Nachm.	Ring	○		
88		5 ^h 45 ^m	Nebensonne links R.	○	22 13	1
89			B.	○	23 10	1
90			Nebensonne rechts R.	○	22 29	1
91			B.	○	23 30	1
92	Apr. 30	23 30	Berührungsb. oben	○		
93	Mai 2	1 0	Berührungsb. oben	○		
94	Mai 7	22 0	Berührungsb. oben	○		
95	Mai 21	2 0	Berührungsb. oben	○		
96		19 0	Berührungsb. oben	○		
97	Mai 23	0 0	Ring	○		
98	Mai 24	18 0	Ring R.	○	22 38,0	2
99	Mai 31	Nachm.	Ring	○		

83) Oben am lebhaftesten. Er schien daselbst flacher gekrümmt, als daß man die Sonne für den Mittelpunkt hätte halten sollen. Unter und seitwärts der Sonne war nichts in den übrigens ganz ähnlichen VVolkenfasern zu sehen. — Nach einer Zeitungsnachricht war an diesem Tage eine sehr ausgebildete Erscheinung von Ringen zu Ahlen in VVestphalen, wo man auch einen weißblauen Ring *durch* die Sonne gehen sah, der um Mittag mit dem gewöhnlichen von 22° Halbmesser gleiche Größe zu haben schien.

84) Ohne Schweif, aber sehr verlängert im verticalen Sinne.

87) Nur oben ein Theil.

88) Vom Ringe nichts mehr zu erkennen.

92) Lebhaft.

96) Schwach.

97) Schwach.

98) Oben besonders lebhaft.

99) In Cirrus über tieferen Cumulis.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
1838.						
100	Juni	2 6 ^h 20 ^m	Ring	☉		
101	Juni	6 10 0	Ring	☾		
102	Juni	12 2 30	Berührungs b. oben	☉		
103		20 0	Ring	☉		
104	Juni	15 7 0	Ring	☉		
105	Juni	19 23 15	Ring	☉		
106	Juni	20 17 30	Ring	☉		
107	Juni	24 22 30	Ring	☉		
108	Juli	2 19 30	Ring	☉		
109	Juli	7 17 30	Ring	☉		
110	Juli	28 17 20	Nebensonne links R.	☉	22° 5',7	3
111				G.	22 31,3	3
112				B.	22 47,7	3
113	Juli	29 0 8	Berührungs b. unten	☉		
114		6 20	Nebensonne links R.	☉	22 17,0	3
115				B.	22 59,6	3
116	Aug.	5 6 0	Berührungs b. oben	☉		
117		9 30	Nebenmond rechts R.	☾	22 7,0	1
118				B.	23 30,0	1
119			Nebenmond links R.	☾	21 41,0	1
120				B.	23 32,0	1
121	Aug.	19 5 40	Ring	☉		
122	Aug.	20 22 0	Ring	☉		

100) In Cirrus über tieferen Cumulis.

102) Desgleichen.

106) Oben am deutlichsten.

110) Schwach. Sie entstand und verging mehrmals wieder.

114) In dem einem Gewitter vorangehenden Cirrus. Sie verlängerte sich zuweilen in ein Ringstück nach unten, so daß der hellste Theil in der Richtung der von der Sonne abwärts gehenden Cirri lag. Oben keine Spur von Ring.

117) Nachher wurde der Cirrus flockig und wolzig, wo dann, wie gewöhnlich, die Erscheinung aufhörte.

No	Tag.	M. Zi.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
1838.						
123	Sept. 5	23 ^h 0 ^m	Berührungsb. oben	☉		
124	Sept. 7	0 10	Ring	☉		
125		20 0	Nebensonne rechts R.	☉	24° 19'	1
126		23 0	Ring	☉		
127	Sept. 8	Nachm.	Ring	☉		
128	Sept. 20	4 0	Berührungsb. oben	☉		
129	Sept. 21	21 30	Ring	☉		
130	Sept. 27	20 30	Berührungsb. oben	☉		
131			Nebensonnen	☉		
132	Oct. 3	8 30	Ring	R. ☉	21 20,3	4
133	Oct. 29	11 0	Ring	R. ☉	21 20,3	1
134		21 55	Ring	☉		
135			Berührungsb. oben	R. ☉	21 48,8	4
136				B. ☉	22 40,8	4
137	Nov. 3	8 30	Ring	☾		
138	Nov. 5		Verticalstreifen	☾		
139	Nov. 7	21 30	Ring	☉		
140	Nov. 8	11 0	Ring	☉		
141	Nov. 9	20 10	Berührungsb. oben	☉		
142	Nov. 10	23 30	Ring	☉		

124) Spuren.

125) Schwach. Die Messung flüchtig.

126) Oben. Er schien wenig gekrümmt, also wohl ein Berührungsbogen.

130) Von den Nebensonnen nur Spuren.

133) Wechselnd und unvollkommen.

137) War schlecht begränzt und verschwand bald.

138) $\frac{1}{2}^\circ$ hoch. Beim Aufgang des Mondes.

139) Links. Schwach.

140) Spuren.

142) Schwach, in dünnen Wellenfascern.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
1838.						
143	Nov. 12	22 ^h 30 ^m	Berührungsb. oben	☉		
144	Dec. 2	Abend	Ring	☉		
145		Vorm.	Ring	☉		
146	Dec. 3	20 ^h 30 ^m	Ring	☉		
147			Berührungsb. oben	☉		
148			Nebensonne rechts	☉		
149	Dec. 7	2 45	Nebensonne rechts	☉		
150	Dec. 25		Berührungsb. oben	☉		
151	Dec. 27	8 0	Ring, unten	R. ☾	21° 38',7	4
152	Dec. 30	2 45	Nebensonne rechts	☉		
153		7 0	Ring	☾		
1839.						
154	Jan. 5	22 0	Nebensonne links	☉		
155			Berührungsb. oben	☉		
156	Jan. 7	22 30	Nebensonne rechts	R. ☉	21 56,0	3
157				B. ☉	22 55,0	3
158		22 40	Nebensonne links	R. ☉	22 30,2	4

143) Spuren.

144) Rechts. Schwach.

145) Die obere Hälfte. Schwach.

146) Der Ring und die Nebensonne schwach. Der Berührungsbogen ein Mal recht hell, und weiß über dem Roth.

149) In dichtem Cirrus.

150) Schwach. In flockigem Gewölk.

151) Unten am hellsten.

152) Schwach.

154) Schwach.

155) Von kurzer Dauer.

156) Beide Nebensonnen waren kleine rundliche Flecken mit distincten Farben, doch verlängerte sich die Nebensonne links auch ein Mal in ein Ringstück. Die VVolkenform war ein dichter graugelber Cirrus. Der Berührungsbogen hielt sich länger als die beiden Nebensonnen.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestim.	Distanz.	Zahl d. Mes.
1839.						
159	Jan. 7	22 ^h 40 ^m	Nebensonne links B.		23° 27',0	3
160			Berührungs b. oben			
161	Jan. 14	21 45	Berührungs b. oben			
162	Jan. 21	3 35	Nebensonne links R.		21 45,0	2
163			B.		22 33,5	2
164	Jan. 29	21 0	Nebensonne rechts R.		21 42,0	1
165	Febr. 13	21 10	Ring			
166	Febr. 16	23 0	Ring			
167	Febr. 17	8 0	Ring			
168		22 30	Ring			
169		22 45	Berührungs b. oben		21 46,5	8
170	Febr. 18	7 30	Ring			
171	Febr. 20	7 30	Ring R.		21 53,1	4
172	Febr. 21	0 30	Ring			
173			Nebensonne rechts R.		23 1	1
174			Nebensonne links			
175		10 0	Ring			
176	März 17	2 0	Ring			
177	März 20	9 0	Ring			
178	März 25	8 30	Ring			

161) Schwach.

162) Lebhaft gefärbt. In dem Anfange einer aus NW. kommenden Trübung.

163) Etwas Schnee.

166) Schwach.

167) Schwach.

169) Für die Distanz des hellsten Theils. In einiger Entfernung von der Berührungsstelle schien der Bogen flacher zu werden oder selbst eine entgegengesetzte Krümmung anzunehmen.

171) Für den unteren Rand.

173) Beide Nebensonnen von kurzer Dauer.

178) Verwaschen.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Meas.
1839.						
179	Apr. 1	11 ^h 45 ^m	Ring	☾		
180	Apr. 3	19 0	Berührungsb. oben	☉		
181	Apr. 4	5 15	Nebensonne links R.	☉	22° 17,1	4
182			B.	☉	23 1,6	4
183			Nebensonne rechts	☉		
184	Apr. 8	18 0	Ring	☉		
185		19 45	Nebensonne links R.	☉	23 32,9	3
186			Berührungsb. ob. R.	☉	21 56,8	4
187	Apr. 16	18 45	Nebensonne rechts R.	☉	22 32,1	4
188		19 6	Nebensonne rechts R.	☉	22 54,0	4
189		19 15	Nebensonne links	☉		
190	Apr. 17	20 15	Ring	☉		
191	Apr. 21	3 0	Ring	☉		
192		5 15	Nebensonne rechts R.	☉	22 42,8	3
193			B.	☉	27 28,1	3
194			Nebensonne links	☉		
195	Apr. 23	9 0	Ring oben R.	☾	21 18,6	4
196			unten R.	☾	21 21,0	4
197			links R.	☾	21 13,3	4
198			rechts R.	☾	21 26,6	4
199	Apr. 24	8 30	Ring	☾		

170) Schwach.

180) Schwach.

184) Der Ring und die außerhalb desselben stehenden Nebensonnen waren gleichzeitig zu sehen.

187) An fast ganz klarem Himmel. Der Schweif erstreckte sich geradlinig bis 32° Distanz von der Sonne, verlängerte sich auch nach innen ein wenig.

190) Besonders oben lebhaft.

191) Unten schien ein Berührungsbogen zu seyn.

192) Die Nebensonne rechts wurde bald darauf von tiefer ziehenden Wolken bedeckt, die links verschwand von selbst.

195) Der Ring blieb bis nach 11^h.

199) Schwach.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
1839.						
200	Mai	2 2 ^h 0 ^m	Ring	☉		
201	Mai	6 18 10	Nebensonne rechts R.	☉	22° 42',8	4
202	Mai	7 1 0	Ring	☉		
203	Mai	28 2 45	Ring	☉		
204	Juni	2 22 0	Ring oben R.	☉	21 41,8	4
205				B.	22 41,5	4
206			unten R.	☉	21 41,8	4
207				B.	22 54,3	4
208		22 30	Ellipt. Bog. rechts R.	☉	25 37,3	4
209	Juni	3 22 5	Ring	☉		
210			Nebensonne links R.	☉	25 44,5	2
211			Nebensonne rechts	☉		
212	Juni	7 18 0	Ring	☉		
213	Juni	8 1 0	Ring unten R.	☉	21 53,0	2
214			oben R.	☉	21 46,0	2
215	Juni	9 0 0	Ring	☉		
216	Juni	19 1 0	Ring	☉		
217	Juni	20 10 0	Ring	☾		

200) Ein Stück desselben, in Cirrus über Cumulis.

201) Schwach und undeutlich. Fast ganz isolirt auf klarem Himmel.

202) Ein Stück desselben, in Cirrus über Cumulis.

203) In dichtem Cirrus.

204) Der elliptische Ring wurde endlich intensiver als der Hauptring, und das Segment zwischen beiden war weiß. Der Hauptring hatte die Kreisform, wie eine ungefähre Messung zeigte.

210) Matt.

212) Die obere Hälfte.

213) Der Cirrus sehr fein, fast blauer Himmel. Oben und unten heller als an den Seiten.

215) Schwach.

217) Verwaschen.

No.	Tag.	M. Zt.	Name der Erscheinung.	Gestirn.	Distanz.	Zahl d. Mess.
1839.						
218	Juli 5	Vorm.	Ring	☉		
219	Juli 12	6 ^h 20 ^m	Ring	☉		
220	Juli 24	1 0	Ring	R. ☉	21° 41',0	4
221	Juli 28	18 10	Nebensonne rechts	R. ☉	22 16,2	4
222				B. ☉	23 34,4	4
223			Nebensonne links	R. ☉	22 44,2	1
224	Juli 31	6 0	Nebensonne links	☉		

219) Die obere Hälfte.

220) Für die linke Seite.

221) Die Nebensonnen wechselten in kurzen Zeiträumen an Helligkeit.

224) Schwach.

Um diese Messungen in mittlere Resultate zu vereinigen, bedarf es einer Reduction in Bezug auf die (horizontalen) Nebensonnen, deren Distanz mit der Höhe der Sonne veränderlich ist (wie bekannt, und auch aus den vorhergehenden Messungen ersichtlich), nämlich der Bestimmung derjenigen Distanz, welche die jedesmalige Nebensonne haben würde, wenn die Sonne sich im Horizonte befände, und welches *die Reduction auf den Horizont* heißen möge. Die hierzu nöthigen Formeln findet man mit Hülfe der sphärischen Trigonometrie und mit Vorausschickung einiger allgemeineren Formeln über die Brechung des Lichtes durch ein Prisma auf folgende Weise.

Man denke sich um das brechende Prisma und das Auge eine Kugel mit unendlichem Halbmesser beschrieben, so daß die durch das Prisma (oder das Auge) gelegten Ebenen größte Kreise werden (deren jeder zwei Pole hat); und die durch dasselbe gelegten Geraden die Kugel in zwei um 180° von einander abstehenden Punk-

ten schneiden. Alsdann sey, die Entfernung der Lichtquelle als unendlich voraussetzend, in Fig. 1 Taf. I:

P der Pol der ersten brechenden Fläche des Prismas, und zwar immer derjenige von beiden, in dessen Halbkugel sich der Lichtstrahl bei seiner Fortpflanzung zuerst befindet;

S die Richtung des einfallenden Strahls, und zwar in welcher er gesehen wird, also der Richtung seiner Fortpflanzung entgegengesetzt;

S' die Richtung, in welcher der gebrochene Strahl gesehen wird;

P' der Pol der zweiten brechenden Fläche des Prismas, in demselben Sinne wie P ;

S'' die Richtung, in der der zwei Mal gebrochene Strahl gesehen wird;

a der erste Einfallswinkel $= PS$;

b der erste Brechungswinkel $= P'S'$, welcher bei der Brechung aus Luft in Eis $< a$ ist;

a' der zweite Einfallswinkel $= P'S'$;

b' der zweite Brechungswinkel $= P'S''$, welcher bei Brechung aus Eis in Luft $> a'$ ist;

c die Distanz des zwei Mal gebrochenen Strahls S'' von dem einfallenden S , oder die *Ablenkung*;

α der Winkel der ersten Einfallsebene PS mit der *Polebene* PP' , oder das *Einfallszimut*;

β der Winkel der ersten Einfallsebene PS mit der zweiten $P'S'$;

γ der Winkel der ersten Einfallsebene PS mit der *Ablenkungsebene* SS'' , oder das *Ablenkungszimut*;

p der Winkel des Prismas $= PP'$;

n das Brechungsverhältniß aus Luft in Eis, so daß das Brechungsverhältniß aus Eis in Luft $= \frac{1}{n}$ ist;

dann hat man die folgenden Formeln zur Berechnung der Ablenkung c und des Ablenkungszimuts γ , wenn das

das Brechungsverhältniß n , der Prismenwinkel p , der Einfallswinkel a und das Einfall-Azimut α gegeben sind:

$$\left. \begin{aligned} \sin b &= \frac{1}{n} \sin a \\ \cos a' &= \cos p \cos b + \sin p \sin b \cos \alpha \\ \cos \beta \sin a' &= \cos p \sin b - \sin p \cos b \cos \alpha \\ \sin \beta \sin a' &= \sin p \sin \alpha \\ \sin b' &= n \sin a' \\ \cos c &= \cos(b' - a') \cos(a - b) \\ &\quad + \sin(b' - a') \sin(a - b) \cos \beta \\ \cos \gamma \sin c &= \cos(b' - a') \sin(a - b) \\ &\quad - \sin(b' - a') \cos(a - b) \cos \beta \\ \sin \gamma \sin c &= \sin(b' - a') \sin \beta \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Um das für den vorliegenden Zweck erforderliche Minimum der Ablenkung c zu finden, hat man erstlich durch Differentiation in Bezug auf a und α :

$$db = \frac{\cos a}{n \cos b} da$$

$$da' = + \frac{\cos a \cos \beta}{n \cos b} da + \sin p \sin P' d\alpha$$

$$d\beta = - \frac{\cos a \sin \beta}{n \cos b} \frac{da}{\tan a'} - \sin p \cos P' \frac{d\alpha}{\sin a'},$$

wo man auch $P' = P P' S'$ durch

$$\sin p \sin P' = \sin b \sin \beta$$

$$\sin p \cos P' = \cos b \sin a' - \sin b \cos a' \cos \beta$$

eliminiren kann. Zweitens wird:

$$db' = \frac{n \cos a'}{\cos b'} da'$$

$$dc = \frac{da}{\cos b \cos b'} \left\{ \begin{aligned} &\cos a \cos a' \cos \beta \cos S'' \\ &\quad - \cos a \cos b' \sin \beta \sin S'' \\ &\quad + \cos b \cos b' \cos \gamma \end{aligned} \right\} \\ + \frac{d\alpha}{\sin a' \cos b'} \left\{ \begin{aligned} &\sin p \sin(b' - a') (\sin P' \cos S'' \\ &\quad - \cos P' \sin S'' \cos b') \end{aligned} \right\}$$

wenn man den Winkel $S S' S'$ mit S'' bezeichnet und

$$\cos(b' - a') + \frac{\sin(a - b) \cos a' \sin \gamma}{\sin a' \sin S''} = n$$

in Anwendung bringt. Verlängert man überdem SS'' , bis es PP' in Q schneidet, setzt den Winkel $SQP = Q$ und eliminirt S'' durch

$$\begin{aligned} \cos \gamma &= -\cos \beta \cos S'' + \sin \beta \sin S'' \cos(b' - a') \\ \sin(a - b) \sin \gamma &= \sin S'' \sin(b' - a') \end{aligned}$$

so kann man auch schreiben:

$$\begin{aligned} dc &= \frac{da}{\cos b \cos b'} \left\{ \sin p \sin(a - b) \cos a \sin \alpha \sin \gamma \right. \\ &\quad \left. + (\cos b \cos b' - \cos a \cos a') \cos \gamma \right\} \quad (2) \\ &\quad + \frac{d\alpha}{\sin a' \cos b} \sin p \sin(b' - a') \sin Q \cos P' Q \end{aligned}$$

Diese Formel zeigt, daß bei constantem Einfallswinkel, aber veränderlichem Azimut, das Minimum der Ablenkung bei $Q=0$ stattfindet, wo dann $\alpha=\gamma=0$ und $\beta=180^\circ$ oder $=0$ wird. Sie zeigt ferner, daß bei constantem Azimut und veränderlichem Einfallswinkel das Minimum der Ablenkung einem Einfallswinkel a entspricht, der durch Auflösung der Gleichung

$\sin p \sin(a - b) \cos a \sin \alpha \operatorname{tg} \gamma = \cos a \cos a' - \cos b \cos b'$ nach a gefunden wird, die man versuchsweise auflösen muß. Endlich findet ein absolutes Minimum für

$$\alpha=0, \quad a=b', \quad b=a'$$

statt, in welchem Falle a und α beide veränderlich seyn können, also der, wie es scheint, einzige Fall, wo man von den in der Luft bewegten Schneekrystallen wirksame Strahlen erwarten kann. — Obgleich indess a und α bei den atmosphärischen Prismen nicht einzeln constant seyn können, so kann doch eine aus beiden zusammengesetzte Größe näherungsweise constant seyn, und ein auf diese Weise entstehendes Minimum ist es, welches die Nebensonnen und Berührungsbogen erzeugt. Das leitende Princip zur Erklärung dieser Erscheinungen findet man schon bei Huygens in seiner Abhandlung: *de coronis et parheliis*, nur daß in Betreff der Erklärung selbst seine Grundhypothese sich mit den heutigen krystallographischen Kennt-

nissen nicht vereinigen läßt. Später als Mariotte auf die Brechung durch Prismen statt der Huygens'schen Cylinder aufmerksam gemacht hatte, haben Venturi und namentlich Brandes die Ideen von Huygens auf diese Hypothese angepaßt und der Theorie eine neue Gestalt gegeben. Was Fraunhofer's Erklärung eines Theils der Erscheinungen durch Beugung betrifft, so möchte ich (gleich Brandes) die zu Grunde liegenden Annahmen über die Vertheilung der Eisprismen in der Atmosphäre nicht für wahrscheinlich und die Nachweisung der Einzelheiten nicht für genügend halten. Vielmehr scheinen die Hapterscheinungen der Ringe und Nebensonnen lediglich durch Brechung und Reflexion zu entstehen.

Man muß, wenn man diesen letzteren Weg zur Erklärung der Nebensonnen einschlägt, die Annahme machen, *dafs von den aus der Luft herabfallenden sechsseitigen Eisprismen sich eine gröfsere Menge in verticaler als in einer beliebigen Stellung befindet.* Diese Hypothese ist nicht blofs für die Nebensonnen, sondern auch für die übrigen hierher gehörigen Erscheinungen (mit Ausnahme der Ringe) erforderlich, und wird dadurch schon gerechtfertigt; sie dürfte aber auch an sich selbst nicht so viel Willkührliches haben, als es auf den ersten Blick scheinen mag. Wenn nämlich die Luftschichten, in denen der Wasserdampf fest wird, ruhig sind, und die gebildeten Krystalle, woran nicht zu zweifeln, ungefähr von gleicher Gröfse und Form sind, so ist es wohl wahrscheinlich, dafs diese symmetrischen Körper (besonders wenn sie nicht zu dem Krystallsystem mit drei gleichen Axen gehören) vorwaltend in gewissen Stellungen herabfallen; die mechanischen Principien, nach welchen der Widerstand der Luft hierbei wirkt, mögen seyn welche sie wollen. Es läßt sich selbst ohne eine genauere mathematische Untersuchung vermuten, *dafs diejenige Axe beim Herabfallen vertical seyn*

wird, durch deren Verticalität die Stellung des Krystalls nach allen Gegenden des Horizonts symmetrisch wird, da kein Grund vorhanden ist, weshalb in diesem Sinne die Symmetrie mangeln sollte, während in dem Sinne von oben nach unten dergleichen Gründe eher vorhanden seyn können. Da nun die Krystallform des Eises unter das drei- und einaxige oder das rhomboëdrische System gerechnet wird, d. h. unter ein solches, wo man drei in einer Ebene liegende, unter 60° geneigte, und eine vierte auf dieser Ebene senkrechte Axe zu Grunde legen kann, so findet die Symmetrie nur in der Richtung senkrecht auf der letzteren oder der Hauptaxe statt, die Krystalle werden daher so herabfallen, daß die Hauptaxe vertical ist.

Durch die gewöhnlichen, der Hauptaxe parallelen sechs Seitenflächen hat man dann die erforderlichen Prismenwinkel von 60° , und man führe folgende Benennungen ein:

Kante des Prismas, die Durchschnittslinie seiner beiden Ebenen;

Halbirungslinie, die auf der Kante Senkrechte, welche den Winkel des Prismas halbt;

Normale Stellung des Prismas, wenn die Richtung des hindurchgehenden Strahls senkrecht auf der Kante ist;

Gleichschenklige Stellung des Prismas, wenn die Richtung des hindurchgehenden Strahls senkrecht auf der Halbirungslinie ist;

Normal-gleichschenklige Stellung des Prismas, wenn beides zugleich stattfindet.

Für diese drei Stellungen des Prismas wollen wir die allgemeinen Formeln (1) specialisiren. — Für die normale Stellung wird:

$$\alpha = \gamma = 0, \beta = \begin{cases} 180^\circ \\ 0 \end{cases}, a' = \pm(p - b), \left. \vphantom{\alpha = \gamma = 0} \right\} \dots \dots (3)$$

$$c = (a - b) + (b' - a')$$

wo von den beiden Zeichen meist nur das obere vor-

kommt, und man $c = a - p + b'$ schreiben kann. Für die gleichschenklige Stellung wird:

$$\left. \begin{aligned} a = b' \quad , \quad b = a' \quad , \quad \operatorname{tg} b &= \frac{\operatorname{tg} \frac{1}{2} p}{\cos \alpha} , \\ \sin a &= n \sin b \quad , \quad \cotg \gamma = \operatorname{tg} \frac{1}{2} \beta \cos (a - b) \\ \sin \beta &= \frac{\sin p \sin \alpha}{\sin b} \quad , \quad \sin \frac{1}{2} c = \sin \frac{1}{2} \beta \sin (a - b) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

so wie auch:

$$\cos \frac{1}{2} \beta = \sin \gamma \cos \frac{1}{2} c = \sin \alpha \cos \frac{1}{2} p$$

Wenn die Prismen normal und gleichschenklige zugleich sind, welches der Fall des absoluten Minimums der Ablenkung ist, so hat man:

$$b = \frac{1}{2} p \quad , \quad \sin a = n \sin \frac{1}{2} p \quad , \quad c = 2a - 2b = 2a - p \quad . \quad (5)$$

Endlich führe man noch für die Höhen der drei Strahlen S , S' , S'' (Fig. 1 Taf. I) über der Polebene PP' besondere Bezeichnungen h , h' , h'' ein, so hat man die Relationen:

$$\begin{aligned} \sin h &= \sin a \sin \alpha \\ \sin h' &= \sin b \sin \alpha = \sin a' \sin P' \\ \sin h'' &= \sin b' \sin P' \end{aligned}$$

es ist also bei jedweder Stellung des Prismas:

$$\left. \begin{aligned} h &= h'' \\ \sin h &= \sin a \sin \alpha \\ \sin h' &= \sin b \sin \alpha \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (6)$$

von welchen Gleichungen die erste ausspricht, daß ein Prisma im verticalen Sinne wie ein Planglas wirkt.

Betrachten wir nun von den in der Luft schwebenden Eisprismen diejenigen, deren Kante nach dem Zenit gerichtet ist, deren Polebene also mit dem Horizont zusammenfällt, so ist $h = h''$ nichts anderes als die Sonnenhöhe, und man hat für eine bestimmte Sonnenhöhe h die Gleichung:

$$\sin h = \sin a \sin \alpha \dots \dots \dots (7)$$

so daß

$$d\alpha = - \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} a} da \dots \dots \dots (8)$$

wird, und die Frage nach dem Minimum der Ablenkung, also der wirksamen Stellung des Prismas, entsteht, wenn a und α durch die Bedingungsgleichungen (7) oder (8) mit einander verbunden sind. Man findet, daß die erforderliche Stellung des Prismas die gleichschenklige ist. Denn setzt man (8) in die allgemeine Differentialgleichung (2), so wird:

$$dc = da \left\{ \frac{\sin p \sin(a-b) \cos a \sin \alpha \sin \gamma}{\cos b \cos b'} + \frac{(\cos b \cos b' - \cos a \cos a') \cos \gamma}{\cos b \cos b'} + \frac{\sin \alpha \cos a \sin p \sin(b'-a') \sin Q \cos P' Q}{\cos \alpha \cos a \sin a' \cos b'} \right\}$$

und wenn man hierauf (4) anwendet, wird erstlich das mittlere Glied Null und die beiden andern transformiren sich (indem man immer die gemeinschaftlichen Factoren wegläßt) in:

$$\begin{aligned} & \dots \dots \left\{ \frac{\sin \gamma}{\cos b} - \frac{\sin \alpha \sin \frac{1}{2} p}{\cos \frac{1}{2} c \cos \alpha \sin b} \right\} \\ & = \dots \dots \left\{ \frac{\sin \gamma \operatorname{tg} \frac{1}{2} p}{\sin b \cos \alpha} - \frac{\sin \alpha \sin \frac{1}{2} p}{\cos \frac{1}{2} c \cos \alpha \sin b} \right\} \\ & = \dots \dots \{ \sin \gamma \cos \frac{1}{2} c - \sin \alpha \cos \frac{1}{2} p \} = 0. \end{aligned}$$

Um also bei einer bestimmten Sonnenhöhe h die kleinste Ablenkung durch die verticalen Prismen zu finden, läßt man die Gleichungen (7) und (4) gleichzeitig stattfinden, und erhält durch Elimination von α :

$$\left. \begin{aligned} \sin a &= + \sqrt{n^2 \sin^2 \frac{1}{2} p + \sin^2 h \cos^2 \frac{1}{2} p} \\ \sin b &= \frac{1}{n} \sin a, \quad \sin \frac{1}{2} c = \sin \frac{1}{2} \beta \sin(a-b) \\ \sin \beta &= \frac{n \sin p \sin h}{\sin^2 a}, \quad \cotg \gamma = \operatorname{tg} \frac{1}{2} \beta \cos(a-b) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Da nun n , p , h bestimmte Größen sind, so sind auch a , b , β , c , γ bestimmte Größen, und die zwei hierdurch bezeichneten Punkte des Himmels sind die horizontalen Nebensonnen. — Für die Prismen, welche in

der Stellung des absoluten Minimums den gewöhnlichen Ring von 22° Halbmesser erzeugen, ist $p=60^\circ$. Um daher die Distanzen der zugehörigen Nebensonnen für verschiedene Sonnenhöhen zu haben, und die gemachten Messungen auf den Horizont zu reduciren, berechnete ich nach (9) und mit dem vorläufigen Brechungsverhältniss $n=1,309$ die folgende Tafel:

h	c	$c-c_0$	h	c	$c-c_0$
0°	$21^\circ 47'$	$0^\circ 0'$	30°	$24^\circ 45'$	$3^\circ 2'$
5	21 51	0 4	35	25 58	4 11
10	22 5	0 18	40	27 33	5 46
15	22 26	0 39	45	29 37	7 49
20	23 0	1 13	50	32 33	10 46
25	23 44	1 57	55	36 21	14 33

wo $c-c_0$, oder die Reduction auf den Horizont, sich bei Annahme eines etwas anderen Brechungsverhältnisses nicht wesentlich ändert. — Dadurch führen die Beobachtungen auf nachstehende Resultate:

Nebensonnen links.

Tag.	☉ } Höhe. ()	Gemessen.		Reducirt.		Zahl d. Mess.	
		Roth.	Blau.	Roth.	Blau.	Roth	Blau
1838.							
Jan. 9	$6^\circ 0$	$21^\circ 55'$	$22^\circ 45'$	$21^\circ 49'$	$22^\circ 39'$	1	1
Jan. 10	14 ,7	22 36	23 44	21 58	23 6	2	2
Jan. 18	5 ,9	21 39		21 33		1	
Febr. 3	17 ,4	22 47	23 50	21 53	22 56	5	5
Febr. 3	19 ,6	23 0	24 0	21 50	22 50	3	3
Apr. 24	13 ,9	22 21	23 25	21 47	22 51	3	3
Apr. 25	12 ,0	22 13	23 10	21 48	22 45	1	1
Jul. 28	7 ,9	22 6	22 48	21 55	22 37	3	3
Jul. 29	13 ,1	22 17	23 0	21 47	22 31	3	3
1839.							
Jan. 7	12 ,4	22 30	23 27	22 3	23 0	4	3
Jan. 21	6 ,0	21 45	22 34	21 39	22 28	2	2
Apr. 4	11 ,7	22 17	23 2	21 53	22 38	4	4
Apr. 8	20 ,7	23 33		22 14		3	
Juni 3	52 ,7	25 44		(13 5)		2	
Juli 28	15 ,8	22 44		22 0		1	

Nebensonnen rechts.



















Tag.	☉ ()	Höhe.	Gemessen.		Reducirt.		Zahl d. Mess.	
			Roth.	Blau.	Roth.	Blau.	Roth.	Blau.
1838.								
Jan. 10		15° 1	22° 25	23° 31'	21° 45'	22° 51'	1	1
Jan. 10		14 ,9	22 35	23 35	21 57	22 57	1	1
Jan. 10		14 ,3	22 28	23 28	21 52	22 52	1	1
Febr. 3		17 ,4	23 13	23 55	22 19	23 1	5	5
Febr. 3		19 ,6	23 16	24 1	22 6	22 51	3	3
Apr. 25		12 ,0	22 29	23 30	22 4	23 5	1	1
1839.								
Jan. 7		11 ,9	21 56	22 55	21 31	22 30	3	3
Jan. 29		8 ,6	21 42		21 29		1	
Febr. 21		26 ,4	23 1		(20 48)		1	
Apr. 16		15 ,2	22 32		21 52		4	
Apr. 16		17 ,9	22 54		21 47		4	
Apr. 21		15 ,6	22 43	23 28	22 0	22 45	3	3
Mai 6		14 ,9	22 43		22 5		4	
Juni 2		54 ,5	25 37		(11 31)		4	
Juli 28		15 ,8	22 16	23 34	21 32	22 50	4	4

Nebenmonde links.

1836.								
Apr. 30		25° 1	24° 32'		22° 34'			
1838.								
Aug. 5		8 ,5	21° 41'	23 32'	21° 29'	23° 20'	1	1

Nebenmonde rechts.

1837.								
Apr. 21		18° 3	23° 35'		22° 35'			
1838.								
Aug. 5		8 ,5	22° 7'	23° 30'	21° 55'	23° 18'	1	1

Ring oben.				Ring unten.			
Tag.		Distanz. Roth.	Zahl der Mess.	Tag.		Distanz. Roth.	Zahl der Mess.
1838.							
Jan. 10		22° 18'	1	Febr. 3		21° 59'	5
Febr. 3		21 42	6	März 10		21 35	5
Febr. 13		21 55	2	Dec. 27		21 39	4
Mai 24		22 38	2	1839.			
Oct. 29		21 49	4	Febr. 20		21 53	4
1839.				April 23		21 21	4
April 8		21 57	4	Juni 2		21 42	4
April 23		21 19	4	Juni 8		21 53	2
Juni 2		21 42	4				
Juni 8		21 46	2				

Ring links.			
1837.			
Apr. 22	⊙	21° 54'	1
1838.			
Febr. 13	⊙	21 15'	1
1839.			
April 23	⊙	21 13	4
Juli 24	⊙	21 41	4

Ring rechts.				
1838.				
Febr 3	☾	22° 0'		5
1839.				
April 23	☾	21 27		4

Ring ohne nähere Bezeichnung.				
1838.				
Apr. 4	☾	21° 26		2
Oct. 3	☾	21 20		4
Oct. 29	☾	21 49		1

Aus diesen Zahlen finden sich im Mittel folgende Minima der Ablenkungen, nebst den wahrscheinlichen Fehlern einer einzelnen Messung, welche sich ergeben, wenn man das Mittel der Messungen eines einzelnen Tages mit dem allgemeinen Mittel vergleicht. (Wobei ich die gänzlich anomalen Messungen von

1839. Febr. 21. Juni 2. Juni 3,
von denen nachher, aus dem Mittel ausschliesse.)

Nebensonne links,	Roth	21° 53',67	± 6',14	aus 36 Mess.
	Blau	22 46,37	± 7,80	30
Nebensonne rechts,	Roth	21 54,20	± 10,79	35
	Blau	22 50,36	± 6,84	22
Ring oben	Roth	21 48,14	± 13,05	29
Ring unten	Roth	21 42,71	± 8,42	28
Ring links	Roth	21 28,50	± 11,07	10
Ring rechts	Roth	21 45,33	± 10,80	9
Ring	Roth	21 25,87	± 7,14	7.

Wollte ich die wahrscheinlichen Fehler aus der Vergleichung der Messungen an einem einzelnen Tage unter sich herleiten, so würden sie bedeutend kleiner ausfallen. Die Nebenmonde, die ich nur einmal gemessen, berücksichtige ich nicht, auch sind die Resultate von: Ring links, Ring rechts, Ring, als das Mittel aus zu wenig Messungen, zu vernachlässigen, so daß als anzunehmende Minima der Ablenkung, nebst den wahrscheinlichen Fehlern des Mittels, übrig bleiben:

Nebensonne links,	Roth	21° 53',67	± 1',02
	Blau	22 46,37	± 1,48
Nebensonne rechts,	Roth	21 54,20	± 1,82
	Blau	22 50,36	± 1,46
Nebensonne oben,	Roth	21 48,14	± 2,42
Nebensonne unten,	Roth	21 42,71	± 1,59.

Alle Messungen des Blau bei den verticalen Nebensonnen (worunter ich überhaupt die helleren Stellen des Ringes in der durch die Sonne gehenden Verticale oder die Mitten der mehr oder weniger ausgebildeten Berührungsbogen verstehe) habe ich ausgeschlossen, weil es stets ganz undeutlich war, wogegen das Blau der horizontalen Nebensonnen, besonders wenn sie außerhalb des Ringes standen, sich genügend unterscheiden liefs.

Es folgt nun zwar aus diesen Mitteln, daß ich durchschnittlich immer nahe dieselbe Farbe gemessen habe, welche Theile des Sonnenspectrums dieß aber eigentlich seyen, bleibt ungewisser. Ich glaube indess nicht viel

zu fehlen, wenn ich annehme, daß das Roth der Fraunhofer'schen Linie *B*, das Blau der Fraunhofer'schen Linie *G* entspricht. Für Wasser findet Fraunhofer die Brechungsverhältnisse

$$B \dots\dots\dots 1,33096$$

$$\text{hellster Theil des Spectrums } 1,33434$$

$$G \dots\dots\dots 1,34128.$$

Setze ich für Eis im hellsten Theile des Spectrums nach Brewster

$$n=1,3085,$$

und nehme das Zerstreungsverhältniß desselben dem des Wassers proportional, so wird für dasselbe:

$$n(B)=1,30519 \quad , \quad n(G)=1,31531,$$

mithin die Halbmesser der Ringe, welche durch Eis von diesem Brechungsverhältnisse entstehen würden:

$$c(B)=21^\circ 28',50 \quad , \quad c(G)=22^\circ 14',57 \quad , \quad \text{Diff.}=46'07;$$

die Messungen der horizontalen Nebensonnen ergeben aber:

$$c(B)=21^\circ 53',94 \quad , \quad c(G)=22^\circ 48',36 \quad , \quad \text{Diff.}=54',42,$$

wonach also die Schätzung, welche Theile des Sonnenspectrums die gemessenen seyen, wenig unsicher seyn möchte, und das Brechungsverhältniß des dichten Eises für die Schneekrystalle merklich zu vergrößern ist. Um dieses zu thun, nehme ich das Zerstreungsverhältniß des Eises dem des Wassers genau proportional an, und corrigire daher die gemessenen Halbmesser des Ringes (welche aus den horizontalen Nebensonnen folgen) um $\frac{1}{2}(54',42 - 46',07)=4',18$, so daß ich:

$$c(B)=21^\circ 58',12 \quad , \quad c(G)=22^\circ 44',18$$

zu Grunde lege, und sich das Brechungsverhältniß der Eiskrystalle in dem Sinne senkrecht auf der Hauptaxe zu

$$n(B) \dots\dots\dots 1,31171$$

$$n(\text{hellster Theil des Spectrums}) \quad 1,31504$$

$$n(G) \dots\dots\dots 1,32179$$

ergiebt, also näher dem Brechungsverhältnisse des Wassers, als Brewster's Messungen des dichten Eises er-

geben haben ¹⁾). Die beiden verticalen Nebensonnen geben ein etwas kleineres und unter sich differirendes Resultat, wie auch Messungen anderer Beobachter zeigen. Ferner ist es auffallend, daß meine Beobachtungen der Mondringe (welches fast immer vollständige Ringe, nicht hellere Flecken, wie meist bei der Sonne, waren) den Halbmesser des Ringes kleiner, nämlich für das Roth

$$c = 21^{\circ} 34',47 \text{ aus 46 Messungen}$$

geben, mit dem wahrscheinlichen Fehler einer einzelnen Messung $= \pm 11',18$ und des Mittels $= \pm 1',65$. Hierdurch kommt für den hellsten Theil des Spectrums $21^{\circ} 54'$, was auch mit den Messungen anderer Beobachter, die sich fast durchgängig auf vollständige Ringe, namentlich Mondringe, beziehen, wohl übereinstimmt. (S. Kämtz, Meteorol. III, S. 126.)

Wenn ich diese Differenz von 20 Minuten etwas anderem als dem Zufall zuschreiben darf, so vermurthe ich, daß der Grund in der etwas variablen oder nicht genau 60° betragenden Neigung der sechs Endflächen gegen die Hauptaxe liegt. Dieser geneigten Endflächen, deren je zwei seitwärts einander gegenüberliegende wieder Prismen von etwa 60° bilden, bedarf man zur Erklärung der verticalen Nebensonnen und der Berührungsbogen, und ihre Nicht-Existenz würde an sich etwas Ungewöhnliches seyn. Was aber ihre Neigung gegen die Hauptaxe betrifft, so weiß man, daß dieselbe kein aliquoter Theil der Peripherie zu seyn braucht, sondern daß der absolute Werth dieser Neigungen kein bis jetzt bekanntes Gesetz befolgt; obwohl, wenn mehrere Zuspitzungsflächen bei einer und derselben Mineralgattung

- 1) Hierbei nehme ich, wegen Unbekanntschaft mit der senkrechten Höhe der Erscheinungen über der Erdoberfläche, keine Rücksicht auf das Vorhandenseyn der mehr oder weniger verdünnten atmosphärischen Luft, sondern behandle die Brechungen als geschähen sie aus Eis in den leeren Raum, die etwa noch nöthigen Correctionen späterer Untersuchung vorbehaltend.

vorhanden sind; das Verhältniß der Tangenten ihrer Neigungen ein einfaches rationales ist.

In Ermangelung einer anderweitigen Kenntniß des Neigungswinkels der Endflächen wähle ich daher denselben so, daß der aus 46 Messungen gefundene mittlere Ringhalbmesser

$$c(\text{Roth}) = 21^\circ 34',47$$

$$\text{oder } c(B) = 21^\circ 38',65$$

dadurch dargestellt wird; und finde auf diese Weise die Neigung der Pyramidenflächen gegen die Hauptaxe zu:

$$60^\circ 19',41,$$

deren je zwei an der Seite einander gegenüberliegende einen Prismenwinkel von $59^\circ 21',18$ bilden. — Man weiß, daß z. B. beim Kalkspath die Neigung der Fläche des Rhomboëders gegen die Hauptaxe sich in ähnlichem Grade dem Winkel 45° nähert, wie hier von den Eiskrystallen in Bezug auf 60° angenommen wird.

Diese Hypothese einer kleinen Abweichung von 60° , worauf die Abweichung der Ringdistanzen von den Distanzen der Nebensonnen führt, erklärt aber zugleich einen andern sonst schwer begreiflichen Umstand, daß nämlich die größeren Ringe von 47° Halbmesser reinere Farben zu zeigen pflegen als die kleineren von 22° Halbmesser. Während nämlich erstere bloß durch die genau rechtwinkligen Prismen entstehen, welche die horizontalen Endflächen mit den verticalen Seitenflächen bilden (wovon unten), entstehen letztere einestheils durch die verticalen Seitenflächen, welche Prismen von genau 60° bilden, andernteils durch die geneigten Endflächen, welche Prismen von $59^\circ 21',2$ bilden. Die Farben dieser beiden von einander unabhängigen Ringe werden sich daher zu Weiß vermischen, und nur das Roth des kleineren von beiden wird getrennt erscheinen und den innersten Rand des ganzen Ringes bilden. Daß die größere Distinction der Farben bei dem Ringe von 47° Halbmesser nicht (wie ich angegeben finde) durch die

größere Breite des Spectrums sich erklären läßt, folgt daraus, daß die Nebensonnen des Ringes von 22° Halbmesser ebenfalls distincte Farben haben, obgleich ihre Breite der des Ringes gleich ist. Vielmehr wird auch dieser dritte Umstand hierdurch auf eine einfache Weise erklärt, weil die Nebensonnen nur durch die Prismen von genau 60° entstehen, ohne allen Einfluß der von $59^\circ 21'$. — Wiederholte Beobachtungen des Ringes von 47° Halbmesser um Sonne und Mond, so wie Messungen der Nebenmonde des Ringes von 22° Halbmesser, wo möglich nicht bloß des hellsten Theils derselben, sondern der Mitte einer bestimmten Farbe, und Vergleichung mit dem Halbmesser des Ringes, würden zur Bestätigung oder Widerlegung des Gesagten wesentlich beitragen. Die Nebenmonde müßten ganz dasselbe Resultat wie die Nebensonnen geben. Meine eigenen Beobachtungen, nur vier an der Zahl, welche sämmtlich unsicher sind, geben, wenn ich sie auf das Roth reducire:

$$c = 22^\circ 18'$$

$$22 \quad 19$$

$$22 \quad 2$$

$$22 \quad 14$$

$$\text{Mittel } 22 \quad 13',2.$$

In den Astron. Nachrichten, No. 191, sind Messungen von Hansen, aber auch nur ganze Grade gebend, bei verschiedenen Mondhöhen; nämlich bei 27° , 31° und 35° Mondhöhe die Distanzen 26° , 27° und 28° , und der Ringhalbmesser $23\frac{1}{2}^\circ$, auf den hellsten Theil bezogen. Vermindere ich diese Zahlen um $1^\circ 56'$, um sie auf meinen oben gegebenen Ringhalbmesser (des Roth) von $21^\circ 34'$ zu reduciren, und reducire hierauf die Distanzen der Nebenmonde auf den Horizont, so werden dieselben:

$$c = 21^{\circ} 48'$$

$$21 \quad 48$$

$$21 \quad 47$$

$$\text{Mittel } 21^{\circ} 47',7$$

so daß aus diesen wenigen Beobachtungen die Distanzen der Nebenmonde ebenfalls gröfser herauskommen als der Ringhalbmesser.

(Schluß im nächsten Heft.)

II. *Ueber die galvanischen Ketten aus zwei Flüssigkeiten und zwei einander nicht berührenden Metallen; von J. C. Poggendorff.*

Zur Stütze der sogenannten chemischen Theorie des Galvanismus, oder vielmehr derjenigen Ansicht, die den Quell der Volta'schen Elektricität alleinig in der chemischen Verwandtschaft des positiven Metalls der Kette, namentlich des Zinks, zum elektro-negativen Bestandtheil der Flüssigkeit setzt, hat Faraday in neuerer Zeit vorzugsweise drei Argumente geltend zu machen gesucht:

- 1) den Funken bei Schließung einer einfachen Kette,
- 2) das elektrolytische Gesetz,
- 3) das Uebergewicht einer Kette aus Zink, Platin und Schwefelsäure über eine aus denselben Metallen und Jodkalium-Lösung gebildete.

Was den ersten Stützpunkt betrifft, nämlich den Funken beim Act des Schließens einer einfachen Kette, auf den Faraday in der achten Reihe seiner Experimental-Untersuchungen darum viel Werth legt, weil er, *ehe* die Metalle zur Berührung kommen, übersprungen seyn müsse und dadurch eben sowohl seine Abkunft aus rein chemi-

schen Kräften als die Ueberflüssigkeit des Metallcontacts zur Erregung Volta'scher Elektricität erweise ¹⁾); so scheint der englische Physiker selbst im weiteren Fortgang seiner Arbeiten wieder Zweifel an der Wirklichkeit eines Schließungsfunkens erlangt zu haben, wenigstens äußert er sich in der neunten Reihe seiner Untersuchungen in einer Weise über diesen Gegenstand, die glauben läßt, er halte diesen Funken nunmehr für ein Glühen und Verbrennen des zum Versuche angewandten Quecksilbers *im* oder *nach* dem Moment der Schließung ²⁾).

Ueberdies hat Hr. Prof. Jacobi in St. Petersburg bei einem eigends zur Hebung der Zweifel angestellten Versuch, bei welchem der Schließungsdraht einer einfachen sehr kräftigen Zink-Platin-Kette durch eine Luftstrecke von nur 0,00005 Zoll unterbrochen war, durchaus nichts vom Ueberspringen eines Funkens an der Unterbrechungsstelle wahrnehmen können ³⁾). Ja selbst in der Torricelli'schen Leere vermochte neuerlich Hr. Prof. Draper zu New-York vor der unmittelbaren Berührung zwischen Quecksilber und Draht, die den Schließungsbogen einer einfachen Kette bildeten, keinen Funken zu erblicken ⁴⁾).

Von einem wahren Schließungsfunken, ohne Metallcontact, kann daher wohl nicht mehr die Rede seyn, zu-

1) Annal. Bd. XXXV S. 17 §. 915.

2) Ebendasselbst, S. 422 §. 1074.

3) Annal. Bd. XXXIV S. 633.

4) Das Vacuum eines Barometers enthielt einen in das Glas eingeschmolzenen Eisendraht, der zu dem einen Pol einer einfachen Kette führte, während das Quecksilber mit dem andern verbunden war. Durch langsames Heben des Quecksilbers konnte nun die Berührung mit dem Draht und dadurch die Schließung der Kette sehr bequem bewerkstelligt werden. Eine Thermokette gab mit diesem Apparat natürlicherweise ebenfalls keinen Schließungsfunken. (*Phil. Magaz. Ser. III Vol. XV p. 349.*)

zumal auch andere triftige Gründe das Daseyn der dazu erforderlichen hohen Spannung in der noch ungeschlossenen einfachen Kette sehr unwahrscheinlich machen.

Anders verhält es sich mit dem elektrolytischen Gesetz. Die Richtigkeit dieses wichtigen Gesetzes, mit welchem Faraday die Elektrizitätslehre bereichert hat, kann keinem Zweifel unterworfen seyn; wohl aber lassen sich gegen die Auslegung desselben zu Gunsten der chemischen Theorie gegründete Einwürfe erheben. Das Gesetz besteht in der Thatsache, daß die Quantitäten der in den einzelnen Zellen der Volta'schen Batterie zerlegten Körper im Verhältniß der chemischen Aequivalente stehen. Es beweist, daß zur Zersetzung äquivalenter Stoffmengen der Durchgang gleicher Mengen Elektrizität erforderlich ist, — mehr aber nicht. An der Frage über den Ursprung der galvanischen Elektrizität nimmt es keinen Theil. Es bleibt gleich richtig, der Volta'sche Strom mag durch den Contact der Metalle, oder durch den chemischen Angriff auf das Zink oder durch sonst irgend eine Ursache entstehen¹).

- 1) Der Irrthum hinsichtlich der Beweisfähigkeit dieses Gesetzes ist daraus entsprungen, daß man voraussetzte, was erst durch dasselbe erwiesen werden sollte, daß nämlich die Elektrizitäts-Erregung durch die Auflösung des Zinks geschehe, während doch in Wirklichkeit diese Auflösung, wenn man amalgamirtes Zink und verdünnte Schwefelsäure anwendet, lediglich die Wirkung, das Erzeugniß des elektrischen Stromes ist, und, wenn man gewöhnliches Zink gebraucht, theils von diesem Strome, theils von einem, der Kette ganz fremden, rein chemischen Proceß herrührt. — Es ist mit diesem Gesetz gegangen, wie mit der bekannten Thatsache, daß im Allgemeinen die leicht oxydirbaren Metalle die positiveren sind. Ein Zusammenhang zwischen Oxydirbarkeit und Positivität ist darnach unaweißhaft; was aber das Ursächliche sey, jene oder diese, bleibt dabei ganz unentschieden. Aus der Thatsache läßt sich über das Abhängigkeitsverhältniß beider Eigenschaften durchaus nichts folgern. Daß man dennoch fortfährt, sie zu Gunsten der chemischen Theorie auszulegen, kann um so weniger gebilligt werden, als ja viele Fälle bekannt sind (und noch jeden Augenblick durch neue vermehrt werden könnten),

Ein Beweis für den einen oder andern Ursprung könnte nur dann *allenfalls* daraus entnommen werden, wenn es dem Volta'schen Strom ausschliesslich eigen wäre, womit zugleich ein ganz wesentlicher Unterschied der Volta'schen Elektricität von der Magneto-, Thermo-, Reibungs- und animalischen Elektricität festgestellt seyn würde. Ist das Gesetz dagegen keine Eigenthümlichkeit des Volta'schen Stroms, ist es vielmehr eine Eigenschaft *aller* elektrischen Ströme, beim Durchgang durch eine Reihe verschiedener Flüssigkeiten aequivalente Mengen von jeder zu zersetzen, so muß damit auch im *Voraus* eine jede consequente Folgerung aus dem Gesetz über den Ursprung der Volta'schen Elektricität vollständig abgeschnitten seyn. Dafs nun das Letztere wirklich der Fall sey, dafs in der That das elektrolytische Gesetz *allen* elektrischen Strömen zukomme, mithin auch in dieser Beziehung die von Faraday selbst in anderer Hinsicht so vielfach nachgewiesene Einerleiheit der Elektricitäten verschiedener Herkunft feststehe, — darüber kann wohl der von mir im vorigen Jahre veröffentlichte, so einfache Versuch über die gleichzeitige Zersetzung zweier Portionen Wasser durch denselben magneto-elektrischen Strom nicht den geringsten Zweifel übrig lassen ¹⁾).

Es bleibt also von den zu Gunsten der chemischen

wo das negative Metall, trotz dem es ungleich stärker angegriffen wird als das positive, dennoch negativ gegen dieses bleibt. Wir erinnern nur an den alten Versuch von Berzelius (Gilb. Ann. Band XXXV S. 27), den zwar De la Rive widerlegt zu haben glaubt, der aber längst von Ohm genügend gerechtfertigt worden ist. Auch die schon von Ritter und H. Davy beobachtete und von Vielen, auch von mir bestätigt gefundene Thatsache, dafs amalgamirtes Zink, ungeachtet es wenig oder gar nicht von verdünnten Säuren angegriffen wird in diesen bedeutend positiv ist gegen das so leicht auflösliche unamalgamirte Zink, verdient hiebei aus der Vergessenheit gezogen zu werden.

1) Annalen, Bd. XXXIV S. 642.

Theorie angeführten Argumenten nur noch das dritte vorläufig in Kraft.

Der Versuch, von welchem dasselbe hauptsächlich entlehnt ist, besteht darin, daß zwei Streifen, einer von *Zink* und der andere von *Platin*, an ihren Enden einerseits durch verdünnte *Schwefelsäure* und andererseits durch *Jodkalium*-Lösung getrennt werden. Es stellt sich dann ein elektrischer Strom ein, und zwar in einer Richtung, die ein Uebergewicht der Schwefelsäure-Kette über die Jodkalium-Kette anzeigt. Das Jodkalium nämlich, welches, im Fall die beiden Metallstreifen einander am andern Ende direct berühren, in der Weise zersetzt wird, daß sein elektro-negativer Bestandtheil, das Jod, zum *Zink* übergeht, giebt dasselbe an das *Platin* ab, sobald an jenen Enden der Metallcontact aufgehoben und Schwefelsäure daselbst eingeschaltet wird.

Faraday stellt diesen Versuch an die Spitze seiner Untersuchungen über den Ursprung der Volta'schen Elektricität ¹⁾. Er betrachtet ihn gleichsam als ein Abwägen zweier chemischen Verwandtschaften, der des Sauerstoffs und der des Jods zum Zink. Beide suchen, nach ihm, einen elektrischen Strom zu erregen, aber die des Sauerstoffs, als die stärkere, setzt mehr Elektricität in Umlauf als die des Jods; die letztere wird daher überwältigt, und so entsteht im Sinne der Verwandtschaft des Sauerstoffs ein Strom, der zugleich, da die beiden Metalle einander nicht berühren, einen abermaligen Beweis von der Ueberflüssigkeit des Metallcontacts zur Erregung Volta'scher Elektricität abgiebt.

Der Versuch ist so auffallend, und die davon gegebene Erklärung hat scheinbar so viel Annehmliches, daß man sich nicht wundern kann, wenn die Anhänger der chemischen Theorie des Galvanismus darin eine ganz vorzügliche Stütze ihrer Meinung zu erblicken vermei-

1) *Annalen*, Bd. XXXV S. 3.

nen. Auf die Vertheidiger der Contacttheorie hat er dagegen wenig Eindruck gemacht, hauptsächlich wohl deshalb, weil sie geglaubt; bei den zahlreichen Einwürfen, die außerdem der chemischen Theorie gemacht werden können, auf eine vereinzelt stehende, scheinbar für dieselbe sprechende Thatsache keine Rücksicht nehmen zu brauchen.

Im Allgemeinen möchten sich diese mit dem, übrigens ganz richtigen, Grundsatz beruhigt haben, daß ein Metall, sobald es zweierlei Flüssigkeiten berührt, nicht mehr als ein einziges Metall zu betrachten sey, daß so z. B. bei dem Faraday'schen Versuch dasjenige Ende des Zinkstreifens, welches die Schwefelsäure berührt, positiv werde gegen das, welches von der Jodkalium-Lösung benäht wird. Diefß wenigstens ist die Meinung, die Pfaff in seiner »*Revision der Lehre vom Galvano - Voltaismus*« ausspricht ¹⁾. Pfaff ist auch, meines Wissens, auf dem Continent der einzige Physiker, der bisher jenen Versuch öffentlich beleuchtet hat, ohne jedoch, von experimenteller Seite, mehr als eine bloße Wiederholung desselben vorzunehmen.

Bei der großen Wichtigkeit, die, sey es nun mit Recht oder mit Unrecht, von der Mehrzahl der heutigen Physiker auf die Entscheidung der Frage über den Ursprung der Volta'schen Elektricität gelegt wird, schien mir eine nähere Untersuchung des Vorgangs bei der Faraday'schen Kette nicht ohne Werth zu seyn, und daher unternahm ich die Versuche, deren Resultate in dem Nachstehenden möglichst kurz und übersichtlich angegeben werden sollen.

- 1) S. 81. — Es steht daselbst freilich gerade umgekehrt, daß in der Säure das Platin positiv und das Zink negativ werde; allein der Zusammenhang ergibt, daß diese Angabe nur auf einer Verwechslung oder einem Druckfehler beruhen kann. — Positiv wird hier übrigens immer dasjenige Metall genannt werden, welches sich gegen ein zweites wie das Zink gegen das Kupfer in der gewöhnlichen Kette verhält.

Galvanische Ketten aus zwei Flüssigkeiten und zwei einander nicht berührenden Metallen lassen sich, wie leicht zu erachten, in wahrhaft unzählbarer Menge bilden. Der englische Physiker hat nur einige wenige derselben untersucht, und zwar auch diese wenigen nur aus *Zink* und *Platin* mit verschiedenen Flüssigkeiten zusammengesetzt. Bei dieser geringen Zahl von Fällen erhielt er immer Resultate, die seiner Ansicht günstig waren.

Es schien mir nun zunächst darauf anzukommen, daß man nachsehe, ob es unter der grossen Zahl von möglichen Fällen auch einige gebe, die jener Ansicht nicht unterzuordnen seyen. Würde diese Frage von der Erfahrung bejaht, so hätte man eine Aufforderung mehr, die Faraday'sche Erklärung auch für die scheinbar günstigsten Fälle einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

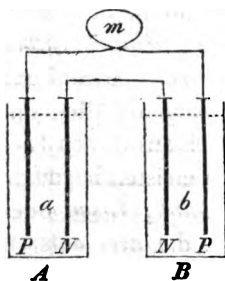
Vor Allem hielt ich einen gröfseren Wechsel mit den Metallen für nöthig, da es mir nach anderweitigen, längst bekannten Erfahrungen höchst unwahrscheinlich war, daß hier das negative Metall der Kette eine so passive Rolle spielen sollte, wie demselben nach der jetzt in England herrschenden Theorie zuertheilt wird.

Ich wählte daher die sechs Metalle: *Platin*, *Silber*, *Kupfer*, *Zinn*, *Eisen* und *Zink* (gewöhnliches sowohl wie destillirtes und amalgamirtes). In einigen Fällen untersuchte ich alle Combinationen, die sich aus diesen Elementen paarweise bilden lassen; in den meisten begnügte ich mich jedoch mit den Ketten, die *Zink*, *Eisen* oder *Zinn* als positives Glied enthalten, da die drei edleren Metalle, unter sich combinirt, immer nur zu sehr geringen Wirkungen Anlaß geben. Alle Metalle waren so rein, wie man sie nur erhalten kann, und bildeten Platten von beinahe gleicher Gröfse, nämlich etwa 3,5 Zoll Länge und 1 Zoll Breite.

Als Flüssigkeiten wurden angewandt: *Wasser*, verdünnte *Schwefelsäure* (Säure von 1,827 spec. Gew., ver-

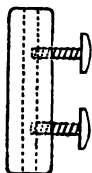
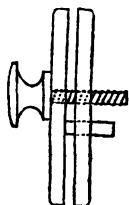
dünnt mit dem 9fachen Vol. Wasser), verdünnte *Salpetersäure* (Säure von 1,321 spec. Gew. und das 6fache Vol. Wasser), verdünnte *Chlorwasserstoffsäure* (Säure von 1,138 spec. Gew., verdünnt mit dem 6fachen Vol. Wasser), gesättigtes *Chlorwasser*, *Aetzammoniakflüssigkeit* (von 0,000 spec. Gew., verdünnt mit dem 4fachen Vol. Wasser), und Lösungen von *Aetzkali* (1 Gwthl. in 4 Gwthl. Wasser), *kohlensaurem Natron* (1 in 3 Wasser), *Bittersalz* (1 in 3 Wasser), *Borax* (gesättigt), *Zinkvitriol* (1 in 4 Wasser), *Kochsalz* (gesättigt), *Salmiak* (gesättigt) und *Jodkalium* (1 Gwthl. in 4 Gwthl. Wasser). Zu den Lösungen diente destillirtes Wasser, wo aber das Wasser allein geprüft werden sollte, wurde meistens *Brunnenwasser* angewandt, da es besser leitet als destillirtes Wasser, und doch in seinem elektromotorischen Verhalten nicht merklich von diesem abweicht. Alle genannten Stoffe waren übrigens möglichst rein, namentlich die Schwefelsäure frei von Salpetersäure, und die Chlorwasserstoffsäure frei von Chlor.

Die Anstellungsweise der Versuche war folgende: In zwei kleine Glashafen (*A*, *B*) goß ich zwei der genannten Flüssigkeiten (*a*, *b*) bis zur Höhe von etwa 2,5 Zoll, stellte in jede derselben ein heterogenes Plattenpaar (*P*, *N*) und verband die Platten gleicher Natur durch Kupferdrähte, von denen der eine der Draht des Multipliers (*m*) war, dessen Nadel durch ihren Ausschlag das Daseyn, die Richtung und vergleichend auch die Stärke des elektrischen Stromes anzugeben hatte.



Zur bequemen und sicheren Verbindung der Drähte mit den Platten, dienten ein Paar kleine Vorrichtungen, deren ich hier, ihrer überaus nützlichen und mannigfal-

tigen Anwendbarkeit bei allen galvanischen Versuchen wegen, näher erwähnen will, obwohl die erstere einigen Physikern schon länger bekannt ist. Man sieht beide



nebenstehend in natürlicher Grö-
ße abgebildet. Die erste besteht
aus einem durchbohrten Kupfer-
cylinder mit zwei Seitenschrauben.

In diesen steckt man von der ei-
nen Seite her das Ende des Verbind-
ungsdrahts, und von der andern

das an die Platte gelöthete Drahtstück, statt dessen auch die
Platte selbst ansatzförmig ausgeschnitten seyn kann. Zieht
man dann die Schrauben an, so ist die Verbindung gemacht.

— Die zweite ist gebildet aus zwei Kupferplatten, die
durch eine Schraube an einander gepreßt werden kön-
nen. Damit dieß ohne Verschiebung der Platten ge-
schehe, ist die eine mit einem Stift versehen, der durch
ein Loch in der andern geht; diese letztere hat auch
mitten auf der inneren Seite, ihrer ganzen Länge nach,
eine keilförmige Furche. Mittelst dieser zweiten Klemme
lassen sich dünne Platten, an die man keine Drahtstücke
löthen kann oder will, auf leicht begreifliche Weise mit
Drähten verbinden, zu deren besseren Einfügung die er-
wähnte Furche eingeschnitten ist. Beide Klemmen er-
setzen zum angegebenen Zweck das Quecksilber voll-
kommen, ohne dessen mannigfache Unbequemlichkeiten
mit sich zu führen.

Im Allgemeinen hat der Strom einer Kette von be-
schriebener Art nur eine geringe Stärke; doch aber ist er
bei einem empfindlichen Multiplicator immer noch sehr
merkbar. Häufig war er sogar so stark, daß die Mag-
netnadel des Instruments mit Heftigkeit gegen die Stifte
schlug, die zur Verhütung ihres vollen Umschlagens in
den Punkten 90° des Limbus errichtet sind; öfters wa-
ren aber auch die Ablenkungen nur schwach, und be-

sonders in diesen Fällen gebrauchte ich immer die Vorsicht, die vier zu jedem Versuche angewandten Platten wechselseitig zu vertauschen und aus allen Ablesungen das Mittel zu nehmen. Dadurch ward freilich jeder Versuch zu vier Versuchen; allein diese Vertauschung ist durchaus nothwendig, weil man, besonders bei den Platten aus unedlen Metallen, Eisen und Zink, wenn sie auch dicht neben einander aus derselben gröfseren Masse genommen wurden, niemals zwei findet, die in dem Grade homogen wären, dafs sie nicht, für sich in eine leitende Flüssigkeit getaucht, einen oft ziemlich bedeutenden Strom lieferten, der den, welchen man eigentlich beobachten will, leicht überwiegen könnte.

Nur in einigen Fällen, wo mir die Richtung des Stroms schon bekannt war, z. B. bei Wiederholung bereits angestellter Versuche, begnügte ich mich damit, die Zinkplatten, statt sie gegen einander zu vertauschen, in der Combination anzuwenden, dafs ihre Heterogenität dem Strom entgegenwirken mußte. Wenn der Strom dadurch nur geschwächt, nicht umgekehrt wird, so kann das Resultat als sicher beobachtet werden.

Ich hoffte, die Heterogenität des Zinks würde bei dem *destillirten* Metall geringer seyn, fand sie aber fast eben so grofs, wie bei dem gewöhnlichen Zink, und sogar, wie bei diesem, bei längerem Gebrauche in Säuren zunehmend, so dafs Platten, die frisch ziemlich homogen waren, mit der Zeit eine ganz beträchtliche Heterogenität erlangten. Nur gänzliches Blankfeilen der Oberfläche konnte den ursprünglichen Zustand wieder herstellen. Dennoch wandte ich, zur gröfseren Sicherheit, im weiteren Fortgang der Arbeit und bei Wiederholung der Versuche nur destillirtes Zink an.

Aus ähnlichem Grunde nahm ich auch zum *amalgamirten Zink* meine Zuflucht. Platten von gewöhnlichem Zink, die einen ganz bedeutenden Grad von Heterogenität besitzen, verlieren denselben in der That durch

die Amalgamation (durch Reiben mit verdünnter Schwefelsäure und Quecksilber bewirkt) und werden fast vollkommen homogen; allein sie sind es nur gleich nach dieser Operation, so lange die Oberfläche des Metalls gleichsam flüssig ist. Nach einiger Zeit verfestet sich das Amalgam zu einer krystallinischen Masse, bei einer Platte in der Regel früher oder in größerem Maasse als bei der andern, und damit tritt dann auch wieder eine Heterogenität ein. Die Platte mit der gleichsam flüssigen Oberfläche ist, in Säuren, positiv gegen die krystallinisch matt aussehende. Durch Bestreichen der letzteren mit etwas Quecksilber kann man indess die Heterogenität wieder vernichten. Wiewohl man es dadurch in seiner Hand hat, amalgamirte Zinkplatten vor jedem Versuch auf einen beliebigen Grad von Homogenität zu bringen, so schien es mir doch nicht räthlich, solche alleinig anzuwenden, da amalgamirtes Zink gewissermassen als ein von dem gewöhnlichen verschiedenes Metall zu betrachten ist, und seine leichte Veränderlichkeit Störungen bewirken konnte. Die Folge zeigte indess, daß es im Allgemeinen dieselben Resultate giebt wie das nicht amalgamirte Zink, und in vielen Fällen bedeutende Vorzüge vor demselben hat.

Außerdem wurde keine Vorsicht vernachlässigt, die bei dieser Gattung von Versuchen unumgänglich ist,¹⁾;

- 1) Hieher könnte man unter andern auch die Folge des Eintauchens rechnen, da es eine bekannte Erfahrung ist, daß von zwei Platten eines und desselben Metalls, bei Eintauchung in eine gleiche Flüssigkeit, die zuletzt eingetauchte immer *negativ* ist gegen die früher eingetauchte. Ich habe diese Erfahrung im vollen Maasse bestätigt gefunden, aber auch beobachtet, daß bei *gleichzeitigem* Eintauchen zweier Zinkplatten in schwach durch Schwefelsäure angesäuertes Wasser eine mehrfache Umkehrung der Richtung, des Stroms erfolgt: z. B. im ersten Moment ein westlicher Ausschlag von 10° , dem ein östlicher Ausschlag von 70° , dem bald eine stehende östliche Ablenkung von 20° folgte, welche nun auf 0° herabsank, und nach und nach in eine westliche Ablenkung von 38° überging; zuweilen erfolgte noch

namentlich wurde das Reinigen der Platten nach jedem Versuch, durch Abspülen in Wasser, Abtrocknen mit Fließpapier, oder, wenn es irgend nöthig schien, durch Abreiben mit Sandpapier, Abscheuern mit Sand und Säuren oder Wasser, — wie überaus lästig diese Operationen durch ihre häufige Wiederholung auch sind — niemals unterlassen. Das Platin wurde überdies vor jedem Versuch, nach der Reinigung, über der Weingeistlampe stark ausgeglüht, weil es sonst nur schwache Wirkun-

ein oder ein Paar Umkehrungen mehr. Nach mehren gleichzeitigen Aushebungen und Eintauchungen zeigte sich zuletzt nur diese westliche Ablenkung. Ein bloßes Stoßen einer der Platten auf den Boden des Gefäßes, wobei nur eine Hebung von etwa einer halben Linie stattfand, bewirkte ein Negativwerden dieser Platte, oder, je nach dem Sinn der Ablenkung, eine, jedoch nur vorübergehende, Vergrößerung oder Verringerung derselben. Die hiezu benutzten Platten waren frisch geschauert, und sie hatten nach Beendigung der Versuche, die fast eine Stunde dauerten, wegen der Schwäche der Säure, wenig oder gar nichts an ihrem Metallglanz eingebüßt. Beide bekleideten sich mit Wasserstoffgasblasen, die temporär negative, wie es schien, immer im stärkeren Maasse; doch stiegen auch von dieser nur wenig Blasen auf.

Dieselben Erscheinungen zeigen auch *amalgamirte* Platten; allein da man dabei ohne Störung eine stärkere Säure anwenden kann, so läßt sich auch dabei beobachten, daß das *bloße Heben* einer der Platten, um einen Zoll etwa, diese Platte bedeutend negativ macht; Wiederhineinstellen verstärkt abermals die Negativität. Ich beobachtete dies namentlich bei Schwefelsäure von 1,827 spec. Gew., verdünnt mit dem 9fachen Volum Wasser, in welche die Platten 2,5 Zoll tief eintauchten.

Diese räthselhaften Ströme sind aber sämmtlich nur von vorübergehender Dauer, und sie können daher bei den folgenden Versuchen, bei welchen allerdings das in der Säure stehende positive Metall meistens zuletzt eingetaucht wurde, höchstens auf die ersten Ausschläge eingewirkt haben, und nur dann, wenn diese sehr schwach waren. In der Regel ist aber die Heterogenität, die für die positiven Platten aus der Berührung mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten entspringt, bei weitem überwiegend. Zuweilen habe ich mich auch besonders versichert, daß die Resultate im Wesentlichen dieselben waren, die positiven Platten mochten gleichzeitig oder nach einander, früher oder später als die negativen Platten, eingetaucht werden.

gen giebt. Ich glaube daher, daß die weiterhin folgenden Resultate einiges Zutrauen verdienen, zumal sie meist aus mehreren, an verschiedenen Tagen wiederholten Versuchen hervorgegangen sind.

Ehe ich indess diese Resultate mittheile, muß ich noch eine Bemerkung voranschicken.

Wodurch auch die Elektrizität bei Ketten dieser Art erzeugt werden mag, so ist doch klar, daß über das Wo kein Zweifel obwalten kann, daß es nur an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten mit den Metallen geschehen kann, da ein Contact von heterogenen Metallen hier nicht stattfindet, oder vielmehr ein jeder der beiden Metallbügel zwei solche Contacte enthält, die, weil sie entgegengesetzter Art sind, einander nothwendig aufheben müssen. Es giebt also in Ketten dieser Art möglicherweise vier Erregungsorte, zwei in jedem Gefäße, und faßt man die in demselben Gefäße entwickelte elektromotorische Kraft zusammen, so hat man zwei solcher Kräfte e und e' , die einander entgegenwirken. Nennt man überdies ω den gesammten Widerstand der Kette, so hat man nach dem Ohm'schen Fundamentalgesetz für die Intensität des erfolgenden Stroms den Ausdruck:

$$\frac{e - e'}{\omega}.$$

Hienach hängt die *Richtung* des Stroms, d. h. der Sinn des Ausschlags der Multiplicatornadel, lediglich vom Zeichen des Unterschiedes $e - e'$ ab, die *Stärke* des Stroms oder die GröÙe der Ablenkung dagegen *zugleich* von dem Werthe des Unterschiedes $e - e'$ und dem Werthe ω des Widerstandes. Die GröÙe des Ausschlags der Magnetonadel giebt also, für sich allein, keinen Maafstab für den Unterschied der hier in's Spiel gesetzten elektromotorischen Kräfte, auf dessen Ermittlung es doch bei der vorliegenden Untersuchung alleinig ankommt. Ich habe daher bei den folgenden Untersuchungen hauptsächlich mein Augenmerk auf die sichere Festsetzung der

Richtung des Stroms gelenkt, und die relative Stärke des Stroms, als von zu vielen Umständen abhängig, nur ungefähr angegeben, wiewohl die Grösse der Ablenkungen der Nadel immer sorgfältig aufgezeichnet wurde.

Dies vorausgesetzt, sey es mir noch erlaubt, die bisherigen Ansichten über die Bedeutung des Zählers der Ohm'schen Formel, also hier des Unterschiedes $e - e'$, kurz anzugeben.

Hr. Vorsselman de Heer, in seinem lesenswerthen Aufsatz über elektrische Telegraphie ¹⁾, sagt von diesem Zähler, nachdem er bemerkt, daß derselbe von der Natur der Metalle, nicht aber von deren Dimensionen abhänge, — der Werth desselben verändere sich nicht, wenn man dem Wasser Salze, Alkalien oder Säuren, welche, wie Schwefelsäure oder Salpetersäure, nicht elektrolysirbar seyen, hinzusetze, er erleide aber eine Veränderung, wenn der hinzugefügte Körper selber ein Elektrolyt sey, z. B. Chlorwasserstoffsäure, in welchem Fall der Zähler geringer werde.

Nach Faraday, der indess mit der Ohm'schen Theorie unbekannt ist, würde jener Zähler um so grösser seyn, als die Verwandtschaft des positiven Metalls, namentlich des Zinks, zum Sauerstoff, Chlor oder allgemein elektro-negativen Bestandtheil der Flüssigkeit, stärker ist; wobei noch zu bemerken, daß es zur Beurtheilung der Stärke einer chemischen Verwandtschaft bis jetzt nichts anderes als ungefähre Schätzungen giebt.

Als Hauptresultat meiner Versuche hat sich nun auf das Bestimmteste herausgestellt, daß der Werth des Zählers der Ohm'schen Formel oder die Grösse der elektromotorischen Kraft im Allgemeinen durch jede dem Wasser zugesetzte Substanz, sey sie Elektrolyt oder nicht, verändert wird, bald vergrößert, bald verringert, und zwar, was wohl zu merken ist, durch dieselbe Substanz, dem Wasser in demselben Verhältnisse hinzuge-

1) *Annales*, Bd. XXXVI S. 516.

setzt, für eine Metall-Combination vergrößert und für eine andere verringert.

Eben so wenig habe ich finden können, dafs diese Kraft in einem geraden Verhältnifs zur Stärke der Verwandtschaft zwischen dem positiven Metall und dem negativen Bestandtheil der Flüssigkeit stehe. Sie ist in Fällen schwach, wo man diese Verwandtschaft für stark zu halten hat, und zeigt sich dagegen stark, wo man nur eine schwache Verwandtschaft annehmen mufs. Häufig sogar entsteht ein Strom, und bisweilen ein recht kräftiger, wo, nach dieser Verwandtschaft zu urtheilen, durchaus keine Wirkung zu erwarten wäre.

Belege dazu finden sich unter den in nachstehender Tafel enthaltenen Angaben zur Genüge.

Zum Verständniß dieser Tafel sey Folgendes bemerkt. Die Ungleichheitszeichen darin drücken aus, welche der beiden Flüssigkeiten (*a* und *b*, S. 38) die stärkere elektromotorische Kraft entwickelt, wenn darin ein Plattenpaar von den in der Ueberschrift genannten Metallen eingetaucht ist. Die Angabe $s < \infty$, z. B. in dem den Spalten *Zink - Silber* und *Salzsäure - Wasser* gemeinschaftlichen Felde bedeutet, dafs in Berührung mit *Zink* und *Silber*, das *Wasser* eine grössere elektromotorische Kraft erregt als die *Salzsäure*, oder anders gesagt, dafs der Strom eine solche Richtung hat, wie wenn die im Wasser stehende Zinkplatte positiv wäre gegen die in der Säure stehende Zinkplatte (das Wort positiv in dem früher angegebenen Sinn genommen).

Zu der Richtung des Stroms oder dem Sinn der magnetischen Ablenkung hätte auch noch die Gröfse derselben angegeben werden können, da ich sie immer sorgfältig aufzeichnete. Allein ich habe es unterlassen, einerseits, weil die Stärke des Stroms doch kein Maafs des in Betracht kommenden Unterschiedes der elektromotorischen Kräfte darstellt, und andererseits, weil sie hier zugleich ein sehr wandelbares Element ist. Im Allge-

meinen ist bei Ketten dieser Art die Stromstärke im ersten Augenblick am größten, und nimmt so fort rasch ab; Betrag und Geschwindigkeit der Abnahme sind aber sehr verschieden. Das bewirkt unter andern, daß in zwei Fällen zwar die Unterschiede der beiden ersten Ausschläge der Nadel rechts und links gleich seyn können, die Größe dieser Ausschläge selbst aber bedeutend von einander abweichen. In dem einen Fall betragen diese Ausschläge vielleicht 10° und 8° , in dem andern 30° und 28° . Gewöhnlich nimmt die Stromstärke nur bis Null ab, zuweilen wächst sie aber dann nach der entgegengesetzten Seite. Manchmal geschieht diese Umkehrung des Stroms so rasch, daß auf den ersten Ausschlag der Nadel z. B. nach der rechten Seite, vielleicht von 50° , sogleich einer von 70° nach der linken erfolgt. Hin und wieder ist auch die Stromstärke im ersten Augenblick nur gering, wächst dann eine Zeit lang, und sinkt nun langsam auf Null herab. Derlei Veränderungen machen eine genaue numerische Vergleichung der Stromstärke in den verschiedenen Fällen so gut wie unmöglich, zumal man ganz in der Regel, bei Wiederholung eines und desselben Versuchs, bedeutend verschiedene Werthe für die Größe der Ablenkungen erhält. Ich habe mich daher begnügt, in den Anmerkungen zu der Tafel im Allgemeinen anzugeben, wann der Strom besonders stark oder schwach war; wo Umkehrungen des Stroms erfolgten, sind sie meistens schon in der Tafel selbst durch unter einander gestellte Ungleichheitszeichen bemerklich gemacht.

**Unterschied der elektromotorischen Kräfte bei Berührung
zweier Metalle von zwei Flüssigkeiten.**

No.	Flüssigkeiten von angegebenen Concentrationsgraden.	Zink. Platin.	Zink. Silber.	Zink. Kupfer.	Zink. Zinn.
1	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s > w$	$s < w$	$s < w$	$s < w$
	Wasser (<i>w</i>)	$s < w$			
2	Salpetersäure (<i>s</i>)	$s > w$	$s < w$	$s < w$	$s = w$
	Wasser (<i>w</i>)				
3	Salzsäure (<i>s</i>)	$s < w$	$s < w$	$s < w$	$s < w$
	Wasser (<i>w</i>)				
4	Chlorwasser (<i>c</i>)	$c > w$	$c < w$	$c < w$	$c = w$
	Wasser (<i>w</i>)				
5	Chlorwasser (<i>c</i>)	$c > s$	$c > s$	$c > s$	$c < s$
	Salzsäure (<i>w</i>)				$c > s$
6	Aetzkali (<i>a</i>)	$a > w$	$a > w$	$a > w$	$a < w$
	Wasser (<i>w</i>)				
7	Ammoniak (<i>a</i>)	$a > w$	$a > w$	$a < w$	$a > w$
	Wasser (<i>w</i>)				
8	Kohlens. Natron (<i>n</i>)	$n < w$	$n < w$	$n < w$	$n < w$
	Wasser (<i>w</i>)				
9	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s > b$	$s > b$	$s > b$	$s > b$
	Borax (<i>b</i>)				

- 1) Beim *Platin* $s > w$ nur schwach, schon beim zweiten Eintauchen verschwindend, und dann $s < w$ stärker als bei Silber, Kupfer, Zinn; beim *Zinn* $s < w$ wachsend.
- 2) Beim *Silber* Resultate abweichend, einmal $s = w$, ein ander Mal $s > w$, in den meisten Fällen aber entschieden $s < w$.
- 3) Alle Wirkung schwach; doch beim *Kupfer* ziemlich stark.
- 4) Beim *Platin* und *Kupfer* sehr stark, etwas schwächer beim *Silber*. Beim *Zinn* Neigung zu $c < w$.
- 5) Beim *Platin* und *Kupfer* sehr stark, beim *Silber* schwächer, beim *Zinn* nur der erste (starke) Ausschlag $c < s$, gleich darauf stark $c > s$.
- 6) Beim *Silber* $a > w$ stark, nächstdem, doch weit weniger, beim *Zinn*, das $a < w$.
- 7) Beim *Silber* und *Kupfer* die stärkeren Wirkungen.
- 8) Wirkung schwach, am stärksten beim *Platin* und *Kupfer*.
- 9) Wirkung ziemlich stark, am schwächsten beim *Silber*.

No.	Flüssigkeiten von angegebenen Concentrationsgraden.	Zink. Platin.	Zink. Silber.	Zink. Kupfer.	Zink. Zinn.
10	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s < i$	$s > i$	$s > i$	$s < i$
	Jodkalium (<i>i</i>)				
11	Salzsäure (<i>s</i>)	$s < i$	$s > i$	$s > i$	$s < i$
	Jodkalium (<i>i</i>)				
12	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s < l$	$s < l$	$s > l$	$s < l$
	Salmiak (<i>l</i>)				
13	Salzsäure (<i>s</i>)	$s > l$	$s < l$	$s < l$	$s < l$
	Salmiak (<i>l</i>)	$s < l$			
14	Kochsalz (<i>k</i>)	$k > w$	$k < w$	$k < w$	$k = w$
	Wasser (<i>w</i>)	$k < w$			
15	Kochsalz (<i>k</i>)	$k < s$	$k > s$	$k > s$	$k > s$
	Salzsäure (<i>s</i>)	$k > s$			
16	Kochsalz (<i>k</i>)	$k < l$	$k < l$	$k < l$	$k < l$
	Salmiak (<i>l</i>)				
17	Zinkvitriol (<i>z</i>)	$z > b$	$z > b$	$z > b$	$z > b$
	Borax (<i>b</i>)				
18	Bittersalz (<i>m</i>)	$m > b$	$m > b$	$m > b$	$m > b$
	Borax (<i>b</i>)				

19

- 10) Beim *Platin* war, in zwei Versuchen, zuerst $s > i$ sehr stark, das aber rasch abnahm und sich in ein eben so starkes $s < i$ verwandelte. In allen folgenden Versuchen, obwohl das *Platin* immer zuvor gegläut worden, war auch die erste Wirkung $s < i$ und meistens sehr stark, manchmal anfangs mäßig, und bei wiederholtem Eintauchen wachsend. — Bei *Silber* und *Kupfer* Wirkung sehr stark, auch beim *Zinn* die entgegengesetzte.
- 11) Wenn *Platin* nicht gegläut, zuweilen, aber sehr schwach, $s > i$, das in $s < i$ überging. Bei gegläutem *Platin* aber sogleich und sehr stark $s < i$. Beim *Silber* und *Kupfer* $s > i$ sehr stark, beim *Zinn* $s < i$ mäßig.
- 12) Beim *Kupfer* das $s > l$ stark, noch stärker $s < l$ beim *Zinn*. Auch bei einer Kette aus *Zinn* und *Kupfer* ist $s > l$.
- 13) Beim *Platin* das anfängliche $s > l$ langsam in ein stärkeres $s < l$ übergehend. *Silber* schwach, *Kupfer* stark (obwohl entgegengesetzt wie mit Schwefelsäure), *Zinn* sehr stark.
- 14) *Platin* schwach, *Silber* und *Zinn* mäßig, *Kupfer* stark.
- 15) *Silber* schwach, die übrigen Metalle mäßig.
- 16) *Kupfer* stark, *Platin* fast Null.
- 17) *Platin* und *Kupfer* ziemlich stark.
- 18) *Kupfer* am stärksten.

No.	Flüssigkeiten von angegebenen Concentrationsgraden.	Eisen. Platin.	Eisen. Silber.	Eisen. Kupfer.	Eisen. Zinn.
19	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s > w$	$s = w$	$s < w$	$s < w$
	Wasser (<i>w</i>)	$s < w$			
20	Salzsäure (<i>s</i>)	$s < w$	$s < w$	$s < w$	$s < w$
	Wasser (<i>w</i>)				
21	Aetzkali (<i>a</i>)	$a < w$	$a < w$	$a < w$	$a < w$
	Wasser (<i>w</i>)				
22	Ammoniak (<i>a</i>)	$a < w$	$a < w$	$a < w$	$a < w$
	Wasser (<i>w</i>)				
23	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s > i$	$s > i$	$s > i$	$s < i$
	Jodkalium (<i>i</i>)				
24	Salzsäure (<i>s</i>)	$s > i$	$s > i$	$s > i$	$s < i$
	Jodkalium (<i>i</i>)	$s < i$			
25	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s > b$	$s > b$	$s > b$	$s > b$
	Borax (<i>b</i>)				
26	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s < z$	$s < z$	$s < z$	$s < z$
	Zinkvitriol (<i>z</i>)				

No.	Flüssigkeiten von angegebenen Concentrationsgraden.	Zinn. Platin.	Zinn. Silber.	Zinn. Kupfer.
27	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s < w$	$s > w$	$s > w$
	Wasser (<i>w</i>)			
28	Salpetersäure (<i>s</i>)	$s < w$	$s < w$	$s < w$
	Wasser (<i>w</i>)			

19) Alle Wirkungen schwach.

20) Eben so, beim *Kupfer* am stärksten.

21) *Platin* mäßig, *Silber* schwach, *Kupfer* ziemlich stark, *Zinn* sehr stark.

22) *Silber* schwach, *Zinn* mäßig, *Platin* ziemlich stark, *Kupfer* bedeutend stark.

23) *Platin* stark, *Silber* und *Kupfer* sehr stark, *Zinn* schwach.

24) Beim *Platin* das anfängliche und langsam in $s < i$ übergehende $s > i$ nur einmal beobachtet; späterhin immer sogleich $s < i$. Bei *Silber* und *Kupfer* $s > i$ sehr stark.

25) Bei *Kupfer* und *Zinn* stark.

26) Beim *Platin* stark, nächst dem beim *Zinn*.

27) Beim *Silber* und *Kupfer* das $s > w$ schwach, manchmal $s = w$.

28) Alles schwach, doch bei *Platin* erster Ausschlag = 20°.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXIX.

No.	Flüssigkeiten von angegebenen Concentrationsgraden.	Zinn. Platin.	Zinn. Silber.	Zinn. Kupfer.
29	Salzsäure (s)	$s < w$	$s < w$	$s < w$
	Wasser (w)			
30	Aetzkali (a)	$a = w$	$a > w$	$a > w$
	Wasser (w)	$a > w$		
31	Ammoniak (a)	$a < w$	$a < w$	$a < w$
	Wasser (w)			
32	Schwefelsäure (s)	$s > i$	$s > i$	$s > i$
	Jodkalium (i)			
33	Salzsäure (s)	$s > i$	$s > i$	$s > i$
	Jodkalium (i)	$s < i$		

No.	Flüssigkeit von angegebenen Concentrationsgraden.	Amalg. Zink. Platin.	Amalg. Zink. Silber.	Amalg. Zink. Kupfer.	Amalg. Zink. Zinn.	Amalg. Zink. Eisen.	Amalg. Zink. Dest.Zink.
34	Schwefelsäure (s)	$s > w$	$s < w$	$s < w$	$s < w$	$s > w$	$s < w$
	Wasser (w)	$s < w$				$s > w$	$s > w$

29) Wirkungen schwach, am wenigsten beim *Kupfer*.

30) Bei *Silber* und *Kupfer* stärker als beim *Platin*.

31) Bei *Silber* und *Platin* schwach, *Kupfer* ziemlich stark.

32) *Silber* und *Kupfer* stark, *Platin* sehr schwach.

33) Beim *Platin* sowohl das $s > i$ als das nachherige $s < i$ schwach. Bei *Silber* und *Kupfer* das $s > i$ sehr stark.

34) Bei allen Versuchen mit den amalgamirten Zinkplatten blieben diese fortwährend in den Flüssigkeiten stehend, und nur die negativen Platten wurden beide gleichzeitig eingesetzt und ausgehoben. — Beim *Platin* nur der erste Ausschlag von 10° bis 20° im Sinne $s > w$, dann erfolgte einer von 90° im Sinne von $s < w$. Die Wirkung ungleich kräftiger wie bei *Silber*, *Kupfer*, *Zinn*, und wie bei den ähnlichen Versuchen mit destillirtem, nicht amalgamirtem Zink (obwohl hier wie dort (No. 1) das *Platin* gegläut worden). — Beim *Eisen* sogleich ein sehr langsamer Ausschlag von 20° bis 30° , dann ein ruhiges Wachsen der Ablenkung bis zu einem stehenden Werth von 40° und darüber. — Beim *Zink* sogleich 70° im Sinne $s < w$, rasch abnehmend, und in $s > w$ übergehend bis 20° .

No.	Flüssigkeit. von angegebenen Concentrationsgraden.	Amalg. Zink. Platin.	Amalg. Zink. Silber.	Amalg. Zink. Kupfer.	Amalg. Zink. Zinn.	Amalg. Zink. Eisen.	Amalg. Zink. Dest. Zink.
35	Salzsäure (<i>s</i>)	$s > w$	$s < w$	$s < w$	$s > w$	$s > w$	$s < w$
	Wasser (<i>w</i>)	$s < w$			$s > w$	$s > w$	$s > w$
36	Ätzkali (<i>a</i>)	$a > w$	$a > w$	$a > w$	$a < w$	$a > w$	$a < w$
	Wasser (<i>w</i>)				$a > w$	$a > w$	$a > w$
37	Ammoniak (<i>a</i>)	$a > w?$	$a > w$	$a < w$	$a > w$	$a > w$	$a > w$
	Wasser (<i>w</i>)						
38	Schwefelsäure (<i>s</i>)	$s < i$	$s > i$	$s > i$	$s < i$	$s < i$	$s < i$
	Jodkalium (<i>i</i>)				$s > i$	$s > i$	$s > i$
39	Salzsäure (<i>s</i>)	$s < i$	$s > i$	$s > i$	$s > i$	$s < i$	$s < i$
	Jodkalium (<i>i</i>)				$s < i$	$s > i$	$s > i$

35) Hier beim *Platin* die Umkehrung deutlich, aber langsam eintretend; nach mehrmaligem Eintauchen nur $s < w$. — *Zinn* eine Ausnahme bildend von No. 3, 20, 29. — Beim *Eisen* keine wachsende Wirkung wie in No. 34, aber eine stärkere als dort gebend. — *Zink* wie in No. 34.

36) Beim *Platin* schwach, beim *Kupfer* etwas stärker, sehr stark aber beim *Silber* und *Eisen*. Das $a < w$ beim *Zinn* ziemlich stark; beim *Zink* beide Wirkungen schwach.

37) Beim *Platin*, *Kupfer* und *Zink* schwach, stärker beim *Silber*, noch stärker beim *Zinn*, und ausgezeichnet stark beim *Eisen*.

38) Selbst bei *ungeglühtem* *Platin* das $s < i$ stark. Auch das $s > i$ beim *Silber* und *Kupfer* stark, weniger beim *Zinn* das $s < i$. Beim *Eisen* Wirkung ausgezeichnet stark, erst ein Ausschlag von 40° im Sinne $s < i$, unmittelbar darauf einer von 90° , und Oscillationen zwischen 90° und 80° im Sinne $s > i$. — Beim *Zink* ganz eben so, der erste Ausschlag im Sinne $s < i = 90^\circ$, der zweite im Sinne $s > i = 90^\circ$, darauf Oscillationen zwischen $+90^\circ$ und $+75^\circ$.

39) Selbst bei *ungeglühtem* *Platin* $s < i$ stark, mit diesem wenigstens keine Umkehrung. Bei *Silber* und *Kupfer* Wirkung sehr stark. — Beim *Zinn* das $s > i$ schwach, langsam, und besonders nach wiederholtem Eintauchen in $s < i$ übergehend. — Beim *Eisen* nur der erste Ausschlag von 60° bis 70° im Sinne $s < i$, der zweite sogleich im Sinne $s > i = 90^\circ$, dann Oscillation von $+90^\circ$ bis $+80^\circ$. — Mit *Zink* ganz eben so.

Eine sorgfältige Durchsicht der in dieser Tafel enthaltenen Thatsachen wird die Richtigkeit der vorhin aufgestellten Sätze rechtfertigen. Zur näheren Begründung derselben sey hier auf einige besondere Fälle aufmerksam gemacht.

Bei allen Combinationen, bei denen *Zink*, *Eisen* und *Zinn* das positive Metall ist, bei einigen auch, wo *amalgamirtes Zink* dessen Stelle vertritt, hat das Wasser das Uebergewicht über die (verdünnte) *Salzsäure*, wie das schon Fechner, bei der Combination *Zink-Kupfer*, in einem etwas zusammengesetzteren Versuch, seinem *Experimentum crucis*, beobachtet hat ¹⁾).

Dasselbe Uebergewicht zeigt aber auch, in der Mehrzahl von Fällen, das *Wasser* über die *Schwefelsäure* ²⁾), bei den Combinationen *Zink-Platin*, *Zink-Zinn* sogar stärker als über *Salzsäure*, besonders ausgezeichnet stark bei *amalgamirtem Zink* und frisch zuvor geglühtem *Platin*. Und doch ist die *Schwefelsäure* kein Elektrolyt.

Eben so wenig ist es die *Salpetersäure*, aber dennoch ändert sie die elektromotorische Kraft in der Weise ab, daß sie beim *Zink-Platin* das Wasser überwiegt, in den übrigen Combinationen mit *Zink* und *Zinn* als positives Glied demselben aber unterliegt.

Aehnlich verhält sich das *Ammoniak*, gleichfalls kein Elektrolyt. In allen Combinationen mit *Eisen* und *Zinn* als positives Glied unterliegt es immer dem Wasser, in denen mit *Zink*, amalgamirtem oder reinem, hat es dagegen (bei Kupfer ausgenommen) meistens das Uebergewicht.

Ein gleiches Beispiel liefert das *Chlorwasser*. Die Verschiedenheit seiner Wirkung von *Wasser* und *Salzsäure* geht deutlich genug aus der Tafel hervor, und doch kann es wohl nicht den Elektrolyten beigezählt werden.

Es ist also gewiß nicht richtig, wie Vorsselman de Heer behauptete, daß bloß Elektrolyte die elektromotorische Kraft abzuändern im Stande seyen.

1) Annal. Bd. XXXXII S. 509.

2) Wie ich schon auf anderem Wege, wiewohl minder deutlich, für die *Zink-Kupfer-Kette* in den Annal, Bd. XXXXV S. 405 zeigte.

Eben so wenig reden aber auch, meines Erachtens, die Thatsachen der Faraday'schen Theorie das Wort.

Dem *Chlor*, glaube ich, muß man eine stärkere Verwandtschaft zum *Zink*, *Eisen* und *Zinn* beilegen als dem *Sauerstoff*, und dennoch wirkt in den Ketten, die eins dieser Metalle als positives Glied enthalten, die *Chlorwasserstoffsäure* nicht stärker, sondern *schwächer* als Wasser ¹).

In verdünnter *Schwefelsäure* und *Salpetersäure* wirkt, nach Faraday, nur die Verwandtschaft des Sauerstoffs vom *Wasser* auf das positive Metall. Es müßten also diese Säuren, wenn ihnen Wasser entgegen wirkt, entweder keinen Strom geben, oder, wenn durch ihre Gegenwart die erwähnte Verwandtschaft erhöht wird, wie man sonst allgemein annimmt, eine *stärkere* elektromotorische Kraft als reines Wasser entwickeln. — Dessenungeachtet wirken beide Säuren in der Mehrzahl der untersuchten Fälle *schwächer* als Wasser ²).

Dieselbe Bemerkung findet ihre Anwendung beim ätzenden *Kali* und *Ammoniak*. In den *Experiment. Research.* heisst es §. 919: »So ist, wenn Zink, Platin und Schwefelsäure gebraucht werden, die Vereinigung des Zinks mit dem Sauerstoff des Wassers das Bedingende des Stroms« ³); ferner §. 932: »Die Aehnlichkeit

1) Sie wirkt auch schwächer als die Schwefelsäure, wenigstens bei amalgamirtem Zink und Platin oder Silber (S. 61 Anm.).

2) Schon Becquerel beobachtete vor Jahren (*Ann. de chim. et de phys. T. XXXXI p. 17*), daß wenn man Zink und Kupfer in zwei durch Blase getrennte und mit Zinkvitriol-Lösung gefüllte Zellen stellt, und nun in eine derselben etwas Salpetersäure gießt, dieser Zusatz in der Kupferzelle den Strom erhöht, in der Zinkzelle denselben aber schwächt. Sicher ist dieser Versuch, richtig aufgefaßt, wie schon Berzelius bemerkt (Jahresbericht, No. X S. 23), kein Argument zu Gunsten der chemischen Theorie. Aehnliche Thatsachen sind übrigens von Fechner beobachtet. (Ann. Bd. XXXVIII S. 433.)

3) Annal. Bd. XXXV S. 19.

in der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure und der Kalilauge geht . . . selbst bis zur Identität,« und §. 933: Allein alle Wirkungen in den obigen Versuchen beweisen, glaube ich, daß es die nothwendig von der Elektrolysirung des Wassers abhängige und mit ihr verknüpfte Oxydation des Metalls ist, welche den Strom erzeugt, daß die Säure oder das Alkali bloß als Lösemittel wirkt, durch Fortschaffung des oxydirten Zinks¹⁾.

In Wahrheit aber wirken die ätzenden *Alkalien* immer anders als *Wasser* und anders als *Säuren*²⁾, und das sogleich im ersten Moment der Eintauchung, wo das Zink noch seinen vollen Metallglanz besitzt. Allerdings ist eine gewisse Beziehung zur Angreifbarkeit des positiven Metalls nicht zu verkennen, wie das namentlich aus dem Vergleich der *Eisen*-Ketten mit den *Zink*- und *Zinn*-Ketten hervorgeht; allein warum *beide Alkalien* bei den Eisenketten, und das *Ammoniak* bei den Zinnketten durchweg *schwächer* als *Wasser* wirken, warum, selbst bei den Combinationen *Zink-Platin*, *Zink-Silber* die Alkalien das Uebergewicht über das Wasser haben, ist nach jener Ansicht nicht einzusehen.

Gleiches gilt von allen Fällen, wo zwei Sauerstoffverbindungen einander entgegengestellt sind: *Wasser* und *kohlensaures Natron*, *Schwefelsäure* und *Borax*, *Zinkvitriol* und *Borax*, *Bittersalz* und *Borax*.

Vielleicht könnte man hier, da kohlensaures Natron

1) Annalen, Bd. XXXV S. 27 und 28.

2) Diefs ist Faraday'n selber freilich nicht entgangen. A. a. O. §. 941 sagt er: „In der That hat das Alkali ein Uebergewicht über die Säure in der Fähigkeit, das Metall in den sogenannten positiven Zustand zu versetzen“; — aber warum? kann man fragen, und wie verträgt sich diels mit dem Satz §. 921, worin es heist: Oxydation oder eine andere directe Einwirkung auf das Metall sey die Quelle des Stroms, aber es sey von der *äußersten Wichtigkeit* zu bemerken, daß der Sauerstoff oder andere einwirkende Körper im Zustand der Verbindung, und zwar in solchem Verbindungszustand, wo er einen Elektrolyten darstelle, befindlich seyn müsse.

und Borax leicht zersetzbare Salze sind, und, ihre Lösungen in den untersuchten Fällen, immer von der zweiten Sauerstoffverbindung überwältigt werden, einen Satz der *Experiment. Researches* (§. 549, Ann. Bd. XXXII S. 447) anwenden, wornach die Substanzen einen desto kräftigeren Strom geben sollen als sie schwerer zersetzbar sind, und umgekehrt. Dadurch würde sich auch die im Allgemeinen gegen das Wasser schwächere Wirkung der verdünnten Säuren erklären lassen, da gesäuertes Wasser leichter zersetzbar ist als reines. Indefs scheint der Satz schwer vereinbar mit dem Fundamental-Princip der chemischen Theorie, dafs die Verwandtschaft des Sauerstoffs, Chlors u. s. w. zum Zink das Erregende des Stroms sey; denn man sollte denken, diese Verwandtschaft könnte um so weniger in Wirksamkeit treten, als Sauerstoff, Chlor u. s. w. durch das positive Element, von welchem sie abgetrennt werden sollen, stärker zurückgehalten würden. Ueberdies findet er keine Anwendung auf die Alkalien, die in den meisten Fällen die elektromotorische Kraft erhöhen und doch zugleich das Wasser zersetzbarer machen als es an sich ist. — Ein ferneres Beispiel, unter vielen andern, liefern *Kochsalz* und *Salmiak*, zwei Chlorsalze, von denen die Lösung des letzteren eine stärkere elektromotorische Kraft als die des ersteren entwickelt. Darf man annehmen, dafs der Salmiak schwerer zersetzbar sey als das Kochsalz?

Auch das *Chlorwasser* könnte, wenn ich Faraday's Ansicht verstehe, nach dieser nicht anders als reines Wasser wirken; denn das Chlor ist nur gelöst im Wasser, nicht verbunden mit einem Körper zu einem Elektrolyt. Dennoch wirkt es z. B. beim *Zink-Platin* ausgezeichnet stärker als Wasser. Ueberdies wirkt es momentan beim Eintauchen, so dafs schwerlich die Wirkung von gebildetem Chlorzink herrühren kann, was auch daraus hervorgeht, dafs mehrmals gebrauchtes, also beträchtlich Chlorzink enthaltendes Chlorwasser mindestens nicht stärker als reines wirkt.

Will man dagegen die Wirkung vom Chlor ableiten, so ist, nach jener Ansicht, wiederum nicht zu begreifen, warum das *Chlorwasser* stärker wirkt als die *Salzsäure*, in welcher doch das Chlor elektrolytisch mit Wasserstoff verbunden ist, und ohne Zweifel stärker vom *Wasserstoff* zurückgehalten wird als im Chlorwasser vom *Wasser*.

Vielleicht entgegnete man, das Chlorwasser sey keine bloße Lösung des Chlors, sondern ein Gemeng von Chlorwasserstoff und Chloroxyd; allein abgesehen davon, daß diese Annahme nicht erwiesen, nicht einmal recht wahrscheinlich ist, und die zweite auch nicht wahrscheinliche, daß diese Gemenge oder das Chloroxyd schwerer zersetzbar sey als die Chlorwasserstoffsäure, mit sich führt, braucht man nur an die anderen Fälle zu erinnern, wo *Nicht-Elektrolyte* einen merkbaren Einfluß auf die Entwicklung der elektromotorischen Kraft ausüben, — an die Wirkungen der *Schwefelsäure*, der *Salpetersäure*, des *Ammoniaks*, des *sauerstoffhaltigen Wassers*, des *Wasserstoffhyperoxyds* ¹⁾, des *Schwefelkaliums* (K_2S_2) — um einzusehen, daß eine solche Annahme weder erfordert wird, noch verallgemeinert werden kann.

Der Satz, daß diejenigen Körper, welche zwischen die Metallplatten einer Volta'schen Säule gebracht, diese wirksam machen, sämtlich Elektrolyte seyen (*Exp. Res.* §. 858. 921) ²⁾, ist also dahin abzuändern, daß zwar die Flüssigkeiten zwischen den Metallplatten Elektrolyte, d. h. zersetzbare Körper, seyn müssen, weil, wenigstens bei wässrigen Flüssigkeiten und bei einer gewissen Stromstärke, keine Leitung ohne Zersetzung stattfinden kann, daß aber die elektro-motorische Kraft, die sich in Berührung dieser Flüssigkeiten mit den Metallen entwickelt, in keinem nothwendigen Zusammenhang mit der Leitungs-

1) Becquerel, *Ann. de chim. et de phys.* T. XXVIII p. 19.

2) *Annal.* Bd. XXXIII S. 511, und Bd. XXXV S. 20.

fähigkeit oder Zersetzbarkeit steht, und durch Körper die keine Elektrolyte, d. h. nicht direct zersetzbar sind, vergrößert oder verringert werden kann ¹⁾. Ich werde darüber künftig noch einen anderen Beweis mittheilen.

Nicht minder schwierig für die bestrittene Theorie möchten die Fälle seyn, wo *Salzsäure* und *Salmiak*, *Salzsäure* und *Kochsalz*, oder *Kochsalz* und *Salmiak* einander entgegengestellt sind. In jedem derselben könnte, nach ihr, auf beiden Seiten nur das Chlor wirken, und also kein Strom aufkommen. — Doch ich übergehe die Discussion dieser Fälle, um mich zum *Jodkalium* zu wenden, von dem Faraday das neue Argument zu Gunsten der chemischen Theorie entlehnt hat.

In der vorhergehenden Tafel habe ich das Verhalten des Jodkaliums bei 17 Metall-Combinationen, sowohl gegen *Schwefelsäure* als gegen *Salzsäure*, im Ganzen also in 34 Fällen angegeben. In 18 Fällen hatte die Säure, in 10 das Jodkalium das Uebergewicht. In 6 war der Erfolg doppelsinnig, da während des Versuchs entschieden eine Umkehrung des Stroms erfolgte, und wahrscheinlich gehören noch einige der ersteren in diese Kategorie. Sieht man bloß auf die *Zahl* der günstigen Fälle, so würde die Verwandtschafts-Theorie allerdings noch einige Wahrscheinlichkeit behalten, aber völlig verschwinden muß diese, wenn man zugleich das *Gewicht* der ungünstigen in Betracht zieht.

Unter den letzteren, den ungünstigen Fällen nämlich, überraschten mich besonders die mit Platin, zunächst der mit der Combination *Zink-Platin* und *Salzsäure*. Es ist im Grunde derselbe Versuch, den Faraday zur Stütze seiner Ansicht anführt, den er selbst in London mir zu zeigen die Gefälligkeit hatte (bei diesem nament-

1) De la Rive und andere Anhänger der Oxydationstheorie nehmen bekanntlich auch an, daß die Oxydation des Zinks schlechthin, gleichviel ob durch den vom Wasser absorbirten Sauerstoff der Luft oder durch sonst eine Wirkung verursacht, das Bedingende des Stromes sey.

lich wurde Salzsäure angewandt), und den auch ich vor-
dem mit gleich positiven Erfolg mehr als einmal ange-
stellt hatte. Woher nun das entgegengesetzte Resultat?
Ein Irrthum konnte es nicht seyn; ich hatte es zu oft
und unter zu verschiedenen Umständen beobachtet! —
Nach einigen Versuchen bin ich so glücklich gewesen,
die Auflösung des Räthsels zu finden, und damit ist zu-
gleich, meiner Einsicht nach, die Unhaltbarkeit der Er-
klärung des Versuchs, so wie überhaupt dieses ganzen
Arguments zu Gunsten der chemischen Theorie des Gal-
vanismus bündig dargethan.

Der Erfolg des Versuchs hängt nämlich ganz allein
von der *Concentration* der Säure ab ¹⁾). Nimmt man,
wie zu allen in der Tafel angeführten Versuchen, eine
Salzsäure von 1,138 spec. Gew., verdünnt mit 6fachem
Volum Wasser, so hat das Jodkalium das Uebergewicht;
wendet man dagegen dieselbe Säure im unverdünnten Zu-
stand an, so ist das Uebergewicht auf Seiten dieser, der
Säure nämlich, und der Strom hat eine solche Richtung,
dafs, bei der Zersetzung des Jodkaliums, das Jod sich
nach dem Platin begiebt. Zwischen jenen beiden Con-
centrationsgraden der Säure wird es offenbar einen ge-
ben, bei welchem durchaus kein Strom auftritt ²⁾).

1) Vielleicht auch von der Concentration der Jodkalium-Lösung, doch
habe ich diese nicht verändert. — Dagegen habe ich mich versichert,
dafs die Reinheit dieser Lösung wenig Einflufs hat. Eine Lösung,
die durch anderweitigen Gebrauch mit Schwefelsäure vermengt, und
dadurch braun und sauer geworden, also freie jodhaltige Jodwasser-
stoffsäure enthielt, und Zink mit Brausen auflöste, verhielt sich wie
reine Jodkaliumlösung, zeigte beim Platin das Uebergewicht über die
Salzsäure noch stärker als diese.

2) Auch bei *Silber*, *Kupfer*, *Zinn*, combinirt mit *amalgamirtem*
Zink, hat die concentrirte Salzsäure (1,138 spec. Gew.) sogleich
und stark das Uebergewicht über das Jodkalium; bei *Silber* und
Kupfer verhält sich, wie die Tafel zeigt, schon die verdünnte Säure
eben so, beim *Zinn* unterliegt diese aber dem Jodkalium. Das Ver-
halten des Zinns ist also dem des *Platins* analog.

Man darf nicht etwa glauben, daß die Säure bei der angegebenen Verdünnung zu schwach sey, um noch auf das Zink zu wirken; im Gegentheil greift sie dasselbe sehr heftig an, so stark, daß es sich fühlbar erwärmt. Die Ausflucht, daß bei der verdünnten Säure die Verwandtschaft des Chlors zum Zink durch die Gegenwart des Wassers schwächer geworden sey als die des Jods zu demselben Metall, — ist daher nicht zulässig.

Ueberdies hat dieselbe Säure beim *Silber* und beim *Kupfer*, gleichviel ob combinirt mit *Zink* (bloßem oder amalgamirtem) *Eisen* oder *Zinn*, in hohem Grade das Uebergewicht über die Jodkaliumlösung, — eine Erscheinung, die, verglichen mit der entgegengesetzten beim *Zink-Platin*, zugleich augenfällig beweist, welch wesentlichen Antheil *beide* Metalle der Kette an der Hervorbringung des Stromes nehmen, und wie naturwidrig daher jene Ansicht ist, nach welcher, in Bezug auf den Volta'schen Strom, das positive Metall das *erzeugende* und das negative Metall das *leitende* genannt wird ¹⁾.

- 1) Es ist nicht recht begreiflich, wie diese Ansicht hat Raum gewinnen können, da wohl erwiesene Thatsachen längst entschieden das Gegentheil lehren. Hätte das negative Metall in der Kette bloß eine gleichsam passive Rolle zu spielen, bloß die Function des *Leitens* auszurichten, so würde offenbar der bessere Leiter den stärkeren Strom oder vielmehr die größere elektromotorische Kraft geben müssen. *Kupfer* leitet ungleich besser als *Platin*, aber dennoch erregt letzteres, bei Combination mit einem positiven Metall, eine weit größere elektromotorische Kraft als ersteres. Wie wesentlich das negative Metall der Kette zur *Erregung* des Stroms ist, geht wohl am bestimmtesten aus dem zuerst von Fechner erwiesenen Satz hervor (Schweigg. Journ. Bd. LX (1830) S. 17 und diese Annalen, Bd. XXXXIII S. 433), daß, sobald die Flüssigkeiten nicht sehr verändernd auf die Metalle einwirken, *das Volta'sche Gesetz der Spannungen auch für die elektromotorischen Kräfte der Kette gültig ist*, daß so z. B. die elektromotorische Kraft einer *Zink-Platin-Kette* gleich ist der Summe der elektromotorischen Kräfte einer *Zink-Kupfer-* und einer *Kupfer-Platin-Kette*. Der Satz darf aber natürlich nicht auf die Stärke der Ströme übertragen wer-

Aehnliche ungünstige Erscheinungen für die Theorie zeigen die Ketten aus *Schwefelsäure*, *Jodkalium*, *Platin* und einem positiven Metall, wobei noch, wenn letzteres aus *Zink*, besonders aus unamalgamirtem, besteht, die sonderbaren Umkehrungen der Stromrichtung vorkommen, deren schon in der Tafel unter No. 10 gedacht wurde.

Ein eigends deshalb angestellter und länger als gewöhnlich fortgesetzter Versuch lehrte dieselben näher kennen. Zu diesem Versuche dienten blank gefeilte Platten von destillirtem Zink und ungeglühte Platinplatten. Erstere blieben fortwährend in der Flüssigkeit stehen, letztere wurden gleichzeitig eingetaucht und ausgehoben. Während der ersten Eintauchung ging der Strom beständig in der Richtung $s > i$. Die erste Oscillation der Nadel hatte die Amplitude $80^\circ - 45^\circ$ (d. h. ging von 80° auf der einen Seite des Meridians zu 45° auf der andern). Die Ausschläge nahmen aber rasch ab, und als sie bis auf $12^\circ - 0^\circ$ gesunken waren, wurde das Platin ausgehoben. Dieses abgespült, abgewischt und wieder eingesetzt, erfolgte ein Strom im Sinne $s < i$. Die ersten Ausschläge waren $90^\circ - 85^\circ$, die folgenden: $85^\circ - 80^\circ$; $80^\circ - 75^\circ$, u. s. w., bis zuletzt $6^\circ - 3^\circ$, wo wieder ausgehoben wurde. Die dritte, vierte, fünfte, u. s. w. Eintauchung gaben sämmtlich Ströme in Richtung $s < i$, nur mit kleineren Anfangsausschlägen.

Zugleich traten noch ein Paar merkwürdige Umstände auf. Anfangs nämlich ward das (destillirte) Zink, wie immer, wenn es recht blanke Oberfläche hat, sehr wenig angegriffen von der verdünnten Schwefelsäure, die auch hier aus 1 Vol. concentrirter Säure und 9 Vol. Wasser bestand; je länger es aber darin blieb, desto stär-

den. Der Strom von *Kupfer-Platin* ist, wie ich mich selbst überzeugt habe, bei weitem schwächer als der Unterschied der Ströme von *Zink-Platin* und *Zink-Kupfer*, — leicht begreiflich aus der Verschiedenheit des Uebergangs-Widerstandes.

ker wurde der Angriff, so daß zuletzt die Gasentwicklung sehr lebhaft war. Anfangs waren auch die Schwingungen der Nadel, obwohl groß, doch ganz regelmäßig; in dem Maasse aber als die Gasentwicklung zunahm, zeigten sich in den Schwingungen plötzliche Zuckungen, die immer größer wurden, und zuletzt in wahre Stöße von 30, 40, 50, 60, 70 u. s. w. Graden übergingen, und so die anfänglichen Ausschläge, die schon bei der vierten Eintauchung nicht mehr als 10° betrugen, weit übertrafen. Alle diese Stöße geschahen im Sinne $s < i$. Ihr stetes Wachsen deutete offenbar auf ein zunehmendes Uebergewicht des Jodkaliums über die Säure. — Die zweite Merkwürdigkeit bestand darin, daß bei jeder Aushebung des Platins, obwohl sie gleichzeitig bei beiden Platten geschah, ein starker Ausschlag (von 90°) ebenfalls im Sinne $s < i$ erfolgte. Besonders auffallend war diese Erscheinung am Schlusse der ersten Eintauchungen, da die Nadel dann nur ganz kleine und regelmäßige Schwingungen machte ¹⁾.

Ich wiederholte nun denselben Versuch (Zink blank gefeilt, Platin ungeglüht) mit einer *stärkeren Schwefelsäure* (1 Vol. concentrirter Säure mit 4 Vol. Wasser, oder, dem Gewichte nach, beinahe 1 Th. und 2 Th.).

1) Ähnliche Zuckungen beobachtete ich öfters, und namentlich als ich, bei Anwendung von *gewöhnlichem Zink*, ermitteln wollte, ob *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* (beide in den S. 38 angegebenen Verdünnungsgraden) die größere elektromotorische Kraft entwickeln. Mit *Silber*, als negativem Metall, waren die Zuckungen und Stöße der Nadel so stark, daß ich über die Richtung des Stroms nicht in's Klare kommen konnte. Beim *Platin* zeigten diese Störungen sich nicht, weil es zuerst untersucht wurde und die Säuren damals noch nicht so heftig auf das Zink einwirkten. Beim *Kupfer* und *Zinn* verschwanden sie gegen die Stärke der Hauptwirkung. Beim *Kupfer* hatte nämlich die *Schwefelsäure*, und beim *Zinn* die *Salzsäure* das Uebergewicht im hohen Grade. Spätere Versuche, theils mit blank gefeilt, theils mit gewöhnlichen aber amalgamirtem, lehrten mich, daß auch beim *Platin* und *Silber* die Schwefelsäure das Uebergewicht habe, doch in weit geringerem Grade.

Hier war keine Anzeige von $s > i$, vielmehr geschah schon bei der ersten Eintauchung des Platins der erste Ausschlag zu Gunsten $s < i$, und zwar sehr heftig $= 90^\circ$. Auch alle folgende Wirkung war stark und in demselben Sinn. Die Ablenkung war, bei geringen Schwankungen, 80° , 70° , 60° u. s. w. bis zuletzt etwa 20° , von wo ab sie, sonderbar genug, wieder wuchs. Die Wendepunkte der zuletzt beobachteten Schwingung waren $70^\circ + 30^\circ$.

Die heftige Einwirkung der Säure auf das Zink veranlasste den Versuch hier abubrechen; er wurde aber sogleich mit *amalgamirtem Zink* und *derselben Säure* wieder aufgenommen. Jetzt war der Strom fast Null, nur ein geringer Ausschlag von etwa 4° verrieth eine Neigung zu $s < i$.

Nun *glühte* ich das *Platin*, und zwar bloß die Platte, *die in die Säure zu stehen kam*. Bei gleichzeitiger Eintauchung beider Platten (von denen die *geglühte* natürlich, wie bei allen ähnlichen Versuchen, vollständig erkaltet war) erfolgte erst ein Ausschlag von 90° im Sinne $s > i$, gleich darauf einer ebenfalls von 90° im Sinne $s < i$, und nun schwankte die Nadel, auf derselben Seite des Meridians, successiv um die Punkte 85° , 80° , 75° , 70° , 60° , 50° , 40° , bis sie zuletzt, nach einigen Minuten, nur noch eine stehende Ablenkung von 2° , immer aber noch im Sinne $s < i$, zeigte.

Das Glühen des Platins wurde jetzt mit der andern Platte, *die in das Jodkalium gestellt werden sollte*, vorgenommen. Der Erfolg hievon bei der Eintauchung war, der Art nach, derselbe wie vorhin, der Stärke nach aber bedeutend schwächer. Der erste Ausschlag zu Gunsten $s > i$ betrug nur 5° , und der unmittelbar darauf folgende in Richtung $s < i$ nur 22° , worauf dann die Nadel bald zur Ruhe kam. Ein abermaliges Glühen der in die Säure zu stellenden Platte hatte dagegen wiederum das frühere Resultat in seiner ganzen Stärke zum Erfolg.

Der erste Ausschlag im Sinne $s > i$ war 90° . der zweite im Sinne $s < i$ ebenfalls 90° , und nun behielt der Strom diese Richtung mit grosser Stärke, die nur sehr langsam abnahm ¹).

Ich habe diese Einzelheiten mitgetheilt, um zu zeigen, daß die Erscheinungen bei Ketten der beschriebenen Art keineswegs immer so einfach sind, wie sie scheinen nach der Verwandtschaftstheorie seyn zu müssen. Daß sie überdies nicht für dieselbe sprechen, leuchtet wohl klar genug ein. Nur zuerst und vorübergehend hat die Schwefelsäure das Uebergewicht über das Jodkalium; späterhin wird diese Säure, obwohl sie das Zink ohne Widerrede stärker angreift als das Jodkalium (sogar mit wachsender Stärke im Fortgang der Wirkung), immer überwältigt von diesem, ja, was merkwürdig ist, die weniger verdünnte Säure (mit 4fachem Vol. Wasser) unterliegt dem Jodkalium in nicht geringerem Grade als die stärker verdünnte (mit 9fachem Vol. Wasser). Wie wäre alles dies aus der relativen Verwandtschaft des Sauerstoffs und Jods zum Zink zu erklären?

Die vorstehenden Erfahrungen scheinen dem S. 35 erwähnten Versuche Faraday's, worin mit Schwefelsäure ein das Jodkalium stark überwältigender Strom erhalten ward, zu widersprechen. Indefs ist der Widerspruch nur scheinbar, denn, was dort nicht bemerkt wurde,

- 1) Auch bei Anwendung verdünnter Salzsäure zeigt sich diese Erscheinung, und noch in höherem Maasse. Zieht man, nachdem die Wirkung auf Null herabgesunken ist; die in der Säure stehende Platte heraus, spült sie ab, glüht sie und stellt sie nach dem Erkalten wieder hinein, so hat man sogleich einen Ausschlag von 90° im Sinne $s < i$, dem eine starke Ablenkung in gleichem Sinne folgt. Nimmt man, nachdem die Ablenkung wieder so gut wie Null geworden ist, dieselbe Operation mit der im Jodkalium stehenden Platte vor, so hat dies nur einen sehr schwachen, meist gar keinen Erfolg. Das Glühen beider Platten wirkt wie das alleinige der ersteren. Ich beobachtete auch bei dieser Gelegenheit, daß geglühte Platinplatten durch mehrstündiges Hängen in der Luft ihre ausgezeichnete Wirkung fast ganz verlieren.

die Schwefelsäure war nicht rein, sondern absichtlich mit etwas Salpetersäure versetzt. Eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure hat in der That, wie ich mich selbst überzeugt habe, im hohen Grade das Uebergewicht über das Jodkalium; man erhält sogleich eine starke und bleibende Ablenkung zu Gunsten $s > i$, und zugleich kann man an der gelben Färbung der Jodkalium-Lösung rings um die Platinplatte deutlich die Ausscheidung des Jods beobachten ¹⁾).

Will man indess diese Thatsache, nach so vielen Beweisen gegen die Verwandtschaftstheorie, dennoch als Argument für dieselbe gebrauchen, so kann man wohl fragen, warum denn die Schwefelsäure, ohne den Zusatz von Salpetersäure, meistens das entgegengesetzte Resultat giebt. Mangel an chemischer Einwirkung auf das Zink ist es gewiß nicht! — Und dann: wie ist, selbst nach

- 1) Zu dieser Beobachtung diente eine verdünnte Schwefelsäure, bestehend aus 1 Vol. Säure von 1,827 spec. Gew. und 4 Vol. Wasser, welcher ein Achtel ihres Volums Salpetersäure von 1,321 spec. Gew. zugesetzt war. — Ein verdünnteres Gemisch, bestehend aus 12 Gwthl. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentr. Säure und 9 Vol. Wasser) und 1 Gwthl. jener Salpetersäure gab bei weitem schwächere Resultate. *Platin*, mit *Zink* combinirt, lieferte allerdings einen Strom im Sinn $s > i$; allein selbst wenn es geglüht worden, kam derselbe doch dem Strom von *Silber-Zink* oder *Kupfer-Zink* nicht gleich. Mit der Combination *Zinn-Zink* hatte der Strom, wie bei reiner Schwefelsäure, die Richtung $s < i$.

Auch für sich giebt die *verdünnte Salpetersäure* (S. 38) zu ähnlichen Wirkungen Anlaß. *Kupfer*, *Silber*, *geglühtes Platin*, combinirt mit *Zink*, gaben mir sogleich einen starken Strom in Richtung $s > i$. Bei *ungeglühtem Platin* war der Sinn der Ablenkung derselbe, aber die Stärke nur gering, bloß 5°; sie wuchs indess zusehends, und ohne alle Oscillation ging die Nadel langsam auf 45°, wo sie stehen blieb. Beim *Zinn* war die Stromrichtung umgekehrt, d. h. es hatte das Jodkalium das Uebergewicht, und zwar stark. Diefß ist um so auffällender, als ich mich überzeugte, daß das Zinn in derselben Säure stark negativ gegen das Zink ist.

nach der Verwandtschaftstheorie, die Wirkung der Salpetersäure zu erklären?

Man könnte hier eine lange Discussion eröffnen; ich will indess nur einen Punkt berühren. Faraday sagt, der Zusatz der Salpetersäure zur Schwefelsäure erhöhe die *Intensität der chemischen Action*, und nachdem er einige Erfahrungen mitgetheilt, aus welchen er den Schluss zieht, daß jene Säure die *Quantität* der Elektricität nicht vergrößere, fügt er hinzu: »Diese Verstärkungsart der Intensität des elektrischen Stroms schließt die von der Vermehrung der Plattenpaare oder selbst die von der Concentration der Säure aus; sie ist daher der *Beschaffenheit (condition)* und Stärke der in Thätigkeit gesetzten chemischen Verwandtschaft zuzuschreiben; sie kann sowohl ihren Principien nach, als in Praxis als gänzlich verschieden von jeder anderen Verstärkungsart angesehen werden « ¹⁾).

Hiebei läßt sich wohl die Frage aufwerfen: welches Maafs für die Intensität einer chemischen Action wir denn besitzen? Wenn von dem Angriff einer Säure auf ein Metall die Rede ist, so haben wir, glaube ich, kein anderes Maafs als die Menge des Metalls, die von der Einheit der Oberfläche in der Einheit der Zeit aufgelöst

1) *Exp. Res.* §. 908 (Ann. Bd. XXXV S. 12). — Beiläufig bemerkt, ist das, was die Faraday'sche Theorie Vermehrung der *Quantität* der Elektricität nennt, dasselbe wie Verstärkung des Stroms durch Verminderung des Widerstands, z. B. durch Vergrößerung der Flächen, erhöhte Concentration der Flüssigkeiten, also dasselbe wie Verringerung des Nenners der Ohm'schen Formel. Unter *elektrolytischer Intensität* oder *Intensität* der Elektricität versteht dagegen dieselbe Theorie, wenigstens bei der einfachen Kette, die elektromotorische Kraft oder den Zähler dieser Formel. Beide Ausdrücke werden aber auch zuweilen in einem anderen Sinn gebraucht, wovon ich schon in den Ann. Bd. XXXVII S. 128, ein Beispiel anführte, und wovon die Erklärung der Verschiedenheit des Stroms der Säule von dem der einfachen Kette (*Exp. Res.* §. 994. Ann. Bd. XXXV S. 235) — eine Erklärung, die bekanntlich nach der Ohm'schen Theorie so überaus einfach ist — einen ferneren Beleg giebt.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXIX.

wird. Bei dieser gewiß natürlichsten Ansicht ist aber kein Grund vorhanden, warum die Salpetersäure irgend einen Vorzug vor der Schwefelsäure haben sollte, wenn man diese Säuren von solchem Concentrationsgrade nimmt, daß sie beide von einer gleichen Zinkfläche in gleicher Zeit gleich viel auflösen. Ein Vorzug ist, nach Faraday's Theorie, um so weniger zu erwarten, als beide Säuren Nicht-Elektrolyte sind, und ihre Wirkung also nur gleicher Natur seyn, nur darin bestehen könnte, die Verwandtschaft des Sauerstoffs vom Wasser zum Zink zu erhöhen.¹⁾ Da nun aber dennoch eine specifische Verschiedenheit zwischen den Wirkungen beider Säuren bestehen bleibt, indem die eine, dem Wasser hinzugefügt, eine geringere, und die andere eine größere elektromotorische Kraft als das Jodkalium entwickelt, so müßte man annehmen, die *Qualität* der chemischen Action bewirke einen specifischen Unterschied in der erregten Elektricität, und so käme man dann auf den von De la Rive behaupteten, aber bis jetzt nicht erwiesenen Satz von der Vielerleiheit der Elektricität zurück. — Ich weiß nicht, ob dies die Meinung des englischen Physikers sey; allein der eben angeführte Satz und ein anderer, worin er als Vermuthung äußert: Es könnte dieselbe Quantität von Elektricität in derselben Zeit durch dieselbe Oberfläche in denselben Körper, in demselben Zustand, übergehen, und doch ihre Intensität verschieden seyn, so daß sie in dem einen Fall zersetzte, in

- 1) Bei der Salpetersäure, werde sie nun für sich oder mit Schwefelsäure gemischt angewandt; ist übrigens, selbst bei den oben angeführten mäßigen Concentrationsgraden, der Vorgang nicht so einfach; sie wird nämlich, wenigstens einem Theile nach, zersetzt, wie schon die veränderte Gasentwicklung am Zink andeutet, und bestimmter noch aus dem Ammoniak erhellt, dessen Daseyn in der Zinklösung sich durch Zusatz eines Ueberschusses von Aetzammoniak deutlich nachweisen läßt.

dem andern nicht ¹⁾), — liefse wohl eine solche Auslegung zu.

Sey dem indess wie ihn wolle, so viel ist gewiss, daß man die Hypothese von einer Erhöhung der Intensität der chemischen Action zur Erklärung des in Rede stehenden Versuchs nicht gebraucht. — Ich habe mich nämlich auf das Bestimmteste überzeugt, *daß der Erfolg des Zusatzes der Salpetersäure durchaus gar nicht von dem chemischen Angriff dieser Säure auf das Zink herrührt, sondern alleinig von einer Einwirkung derselben auf das Platin.*

Statt nämlich Zink und Platin gemeinschaftlich in das S. 64 angeführte stärkere Säuregemisch zu stellen, trennte ich beide Säuren durch thierische Blase, stellte das Zink (amalgamirt) in die Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure und 4 Vol. Wasser) und das Platin in die Salpetersäure (1 Vol. concentr. Säure und 6 Vol. Wasser), während die beiden andern Platten, Zink und Platin, in der Jodkaliumlösung standen. Wiewohl nun hier das Zink in Quantität und Qualität keinen anderen Angriff erfuhr als bei dem S. 61 angeführten Versuch, bei welchem das Jodkalium das Uebergewicht über die Schwefelsäure hatte, so war dennoch die Richtung des Stroms die umgekehrte; das Jodkalium unterlag der Säure. Auch besaß der Strom eine sehr bedeutende Stärke, und, wenn er nicht ganz so stark war wie in dem Fall, wo das Zink in dem Säuregemisch stand, so rührte dies offenbar nur von Nebenumständen her, theils davon, daß die getrennten Säuren ein schwächeres Leitungsvermögen als die gemischten haben mochten, theils und wohl hauptsächlich davon, daß die Metalle bei der jetzt gebrauchten Vorrichtung, in einer etwas unvortheilhaften Stellung waren, indem die Communication zwischen beiden nur durch den aus Blase bestehenden Boden eines Cylinders

1) *Exp. Res.* §. 988. — *Ann. Bd.* XXXV S. 232.

geschah, der Platin und Salpetersäure enthielt, und von einem weiteren, welcher Zink und Schwefelsäure aufnahm, umgeben war.

Um volle Gewissheit darüber zu erhalten, daß die gemischten Säuren keine grössere elektromotorische Kraft als die getrennten entwickelten, liess ich beide einander entgegenwirken, indem ich in dem eben genannten Apparat die Jodkaliumlösung durch ein Säuregemisch ersetzte. Sonst war der Versuch dem früheren gleich, nur daß die Säuren einen etwas andern Concentrationsgrad besaßen. Beide verdünnten Säuren bestanden aus 1 Gewichtstheil concentrirter Säure und 3 Gewthl. Wasser, und gleiche Gewichtstheile von ihnen waren auf der einen Seite der Kette mit einander gemischt, auf der andern Seite durch Blase getrennt. Der Versuch wurde sowohl mit amalgamirtem als unamalgamirtem Zink und mit zuvor geglühtem Platin angestellt.

Als Resultat in beiden Fällen ergab sich, *daß die getrennten Säuren nicht nur eine eben so grosse elektromotorische Kraft erregen als die gemischten, sondern gar noch ein kleines Uebergewicht über diese haben!* — Letzteres ist um so merkwürdiger, als die in der salpetersäurehaltigen Schwefelsäure stehende Zinkplatte (selbst amalgamirt) sichtlich stärker angegriffen wird als die in der reinen Säure, und doch, nach Abspülung beider in Wasser, in dieser Flüssigkeit sich *negativ* gegen letztere Platte verhält.

Ich halte diese Thatsachen für noch schlagender als die bereits S. 58 bei der Salzsäure angeführte, ja für so entscheidend, daß ich mit ihnen die Beweise gegen die Haltbarkeit des vom Faraday'schen Versuch entlehnten Arguments zu Gunsten der chemischen Theorie des Galvanismus für vollkommen abgeschlossen ansehe ¹⁾.

- 1) Gegen die Faraday'sche Theorie, die nur den chemischen Angriff auf *Metalle* als Ursache der Volta'schen Elektricität anerkennt, ist die obige Thatsache gewiß entscheidend. Bekennt man sich dagegen zu der

Indefs kann ich doch nicht umbin, noch auf die Ketten aus *Säure, Jodkalium, amalgamirtem* und *unamalgamirtem Zink* aufmerksam zu machen.

Wie aus der Tafel zu ersehen, hat bei diesen Ketten, bei Anwendung *reiner Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, im verdünnten Zustand, nach einem ersten Ausschlage im Sinne $s < i$, der Strom mit grosser Stärke die Richtung $s > i$ oder die Säure das Uebergewicht über das Jodkalium. Dasselbe ist der Fall, und zwar ohne den Anfangsausschlag $s < i$, wenn man *salpetersäurehaltige Schwefelsäure* oder *reine concentrirte Salzsäure* (spec. Gew. 1,138) anwendet. — In allen diesen Fällen verhält sich demnach das *unamalgamirte Zink* wie ein negatives Metall, z. B. wie *Silber*, gegen das *amalgamirte*, und dennoch wird es immer bei weitem stärker als das letztere angegriffen, ja von der concentrirten Salzsäure mit einer wahrhaft stürmischen Heftigkeit. Wie läßt sich das auf eine genügende Weise nach der chemischen Theorie erklären?

Bequerel'schen oder De la Rive'schen Theorie, so könnte man jene nahe Gleichheit in der Wirkung der getrennten und gemischten Säure noch von einer zufälligen Compensation mit dem aus der Berührung beider Säuren entspringenden Strom herleiten. Nun erregen Flüssigkeiten durch ihre gegenseitige Berührung allerdings einen elektrischen Strom, wie das zuerst von Fechner wirklich *erwiesen* ist (Annal. Bd. XXXVIII S. 1 und 225). Ein Theil der Wirkung kann also in der That aus dieser Ursache entsprungen seyn; allein da die Ströme, welche wahrhaft aus der gegenseitigen Berührung der Flüssigkeiten entstehen, immer nur schwach sind, so ist nicht wahrscheinlich, daß dieser Theil bedeutend war, und einen beträchtlichen Einfluß auf den Haupterfolg ausübte. Wie schon erwähnt, haben die getrennten Säuren das Uebergewicht über die gemischten, sobald das *Platin* in der Salpetersäure steht; das *Umgekehrte* findet statt, wenn das *Zink* in die Salpetersäure gestellt wird. In beiden Fällen ist aber das Uebergewicht nur gering. Diefs scheint mir zu beweisen, daß der Flüssigkeitsstrom, der doch in beiden Fällen entgegengesetzte Richtung besitzen muß, keinen bedeutenden Antheil an der Hauptwirkung habe.

Ich sage auf eine genügende Weise, denn die Erklärung, welche Faraday von der Ursache der Positivität oder größeren Wirksamkeit des amalgamirten gegen das unamalgamirte Zink gegeben hat, — daß nämlich letzteres, weil es direct von den Säuren angegriffen wird, dieselben durch das aus ihm gebildete Oxyd neutralisire und so den Proceß der Oxydation verzögere, wogegen an der Oberfläche des amalgamirten Zinks das gebildete Oxyd augenblicklich durch vorhandene freie Säure entfernt werde, und die blanke Metallfläche immer bereit stehe, mit voller Kraft auf das Wasser zu wirken ¹⁾ — kann doch wohl schwerlich genügend genannt werden, da sie im offenen Widerspruch mit der Erfahrung steht, welche lehrt, daß unter gleichen Umständen bei weitem mehr vom nicht amalgamirten als vom amalgamirten Zink aufgelöst wird.

Eben so wenig kann die Lehre von *örtlichen und herumkreisenden* chemischen Kräften, und die Annahme, daß letztere von dem amalgamirten Zink in größerer Stärke oder Menge als von dem unamalgamirten geliefert würden ²⁾, hier sowohl wie überhaupt, für zulässig anerkannt werden. Diese Lehre hat allerdings das Geschmeidige, daß durch sie alle die zahlreichen Fälle, wo, wie in dem Berzelius'schen Versuch (S. 34), das negative Metall stärker als das positive angegriffen wird, mit der Erklärung, es geschehe durch eine örtliche Wirkung, die nichts zum Strome beitrage, bei Seite geschoben werden können; allein, näher betrachtet, ist sie doch nur eine Nothhypothese, zu deren Annahme die chemische Theorie sich gezwungen sieht, um nicht auf die augenfälligste Weise mit der Thatsache, daß die Stärke der elektromotorischen Kraft keineswegs der Lebhaftig-

1) *Exp. Res.* §. 1005. — *Ann. Bd.* XXXV S. 241.

2) *Exp. Research.* §§. 947. 996. 1120. (*Ann. Bd.* XXXV S. 33 und 236, *Bd.* XXXVI S. 505.)

keit des Angriffs auf das Zink oder positive Metall entspricht, in Widerspruch zu gerathen. Wo ist ein Beweis für dieselbe? — Er mangelt ihr eben so sehr, als der zur Hebung derselben Schwierigkeit von De la Rive ersonnenen Hypothese, daß die durch den chemischen Proceß getrennten Elektricitäten an Ort und Stelle eine theilweise Wiedervereinigung finden, und somit die Stärke des Stroms nicht nothwendig im geraden Verhältniß zur Stärke dieses Processes zu stehen brauche, einer Hypothese, die schon von Fechner beleuchtet worden ist ¹⁾, und, wie mir scheint, auch einfach daran scheitert, daß caeteris paribus der Strom desto stärker ist, je besser die Flüssigkeit leitet, d. h. je leichter darin jene Wiedervereinigung stattfinden könnte.

Gewiß ist es ein Vorzug der Contacttheorie, daß sie weder die eine noch die andere Hypothese gebraucht, sondern mit der einfachen Ansicht, die sogenannte örtliche Wirkung, die, welche schon vor der Schließung der Kette stattfindet, sey ein rein chemischer, der Kette gar nicht angehörender Proceß, vollkommen ausreicht; aber der Vorzug wäre nur gering, wenn sie bloß die Einfachheit dieser Ansicht für sich anführen könnte; ihr wahres Uebergewicht über die chemischen Theorien erlangt sie dadurch, daß es eine thatsächlich wohl begründete Ansicht ist. Alle genauer untersuchten Fälle, sey es in dieser Abhandlung oder in früheren von Fechner ²⁾ und Anderen, *beweisen* aufs klarste, daß die Stärke des directen chemischen Angriffs der Flüssigkeit auf das positive Metall mit der Größe der erregten elektromotorischen Kraft durchaus in keinem Zusammenhange steht. Und andererseits ist es *nicht erwiesen*, daß die örtliche Wirkung jemals in herumkreisende verwandelt oder durch sie geschwächt worden wäre ³⁾.

1) Annal. Bd. XXXV S. 232.

2) Z. B. Annal. Bd. XXXIII S. 433.

3) *Exp. Res.* §. 996. (Annal. Bd. XXXV S. 286.)

Was man dafür ausgegeben hat, beruht offenbar auf einem Irrthum. Die bei Schließung der Kette erfolgende Abnahme des Wasserstoffs am Zink geschieht nicht vermöge einer Ueberführung *dieses* Wasserstoffs zu dem negativen Metall, sondern einfach dadurch, daß Sauerstoff durch den Strom zum Zink geführt und daselbst mit dem Wasserstoff verbunden wird. Ich hoffe dies in Kurzem durch Thatsachen belegen zu können.

(Schluß nächstens.)

III. *Ueber inducirte Ströme, welche bei galvanometrischer Gleichheit ungleich physiologisch wirken; von H. W. Dove.*

Bekanntlich kann man bei elektrischen Strömen verschiedenen Ursprungs daraus, daß sie die Nadel eines und desselben Galvanometers um gleich viel ablenken, nicht auf ihre Gleichheit schließen; denn da die Intensität eines Stromes gleich ist der ihn hervorbringenden elektromotorischen Kraft, dividirt durch den Leitungswiderstand aller Theile, welche der Strom durchläuft, so muß in dem Falle, daß der Leitungswiderstand, von welchem der Draht des Galvanometers nur einen Theil hervorbringt, für die übrigen Theile, welche jene Ströme zu durchlaufen haben, ungleich ist, aus der Gleichheit der Ablenkung der Galvanometernadel auf eine Ungleichheit der elektromotorischen Kraft geschlossen werden. Diese Ungleichheit muß dann hervortreten, wenn man den Leitungswiderstand beider Ströme um gleich viel vermehrt oder vermindert. Auf diese Weise erklärt sich z. B. warum eine Thermokette und eine galvanische bei gleicher Wirkung am Galvanometer sich sehr verschieden verhalten, wenn in den Schließungsbogen eine Flüs-

sigkeit eingeschaltet wird. Dasselbe gilt für eine Volta'sche Säule und ein galvanisches Element, welche am Galvanometer als gleich erkannt, sich in Beziehung auf den menschlichen Körper oder einen Zersetzungsapparat sehr verschieden verhalten. Ist aber der Leitungswiderstand für beide Ströme derselbe, indem sie z. B. in demselben Leiter sich bewegen, und geben sie, am Galvanometer gemessen, dieselbe Ablenkung, so wird eine Gleichheit der elektromotorischen Kraft bei beiden vorausgesetzt werden müssen. Wirken nun diese Ströme in Fällen, wo der Leitungswiderstand durch gleich große Veränderung beider gleich bleibt, verschieden, so kann diese Verschiedenheit nicht einer Verschiedenheit der elektromotorischen Kraft zugeschrieben werden, sondern ist in andern Ursachen zu suchen.

Versteht man unter elektrischem Strome das Abgleichen eines irgend wie hervorgerufenen elektrischen Gegensatzes, so treten in dieses Abgleichen zwei Momente ein: die anfängliche Stärke dieses Gegensatzes und die Zeit, innerhalb welcher sich derselbe auf Null reducirt. Unterschiede der Wirkungen zweier Ströme, welche durch Abgleichen eines gleich großen elektrischen Gegensatzes entstehen, müssen daher einer Verschiedenheit der Dauer dieses Abgleichens zugeschrieben werden.

Hingen die magnetischen, chemischen, physiologischen und thermischen Wirkungen eines elektrischen Stromes in gleicher Weise von seiner Stärke und Dauer ab, so würde eine in einer jener Beziehungen erkannte Gleichheit auch für die drei andern stattfinden. Dies ist aber nicht der Fall.

In Beziehung auf das Verhältniß des galvanometrischen Effectes eines Stromes zu seiner chemischen Wirkung kann es durch eine große Anzahl einander gegenseitig bestätigender Versuche als erwiesen angesehen werden, daß für die auf galvanischem Wege und durch Induction erhaltenen elektrischen Ströme die Wasserzer-

setzung der durch den Multiplicator gemessenen Stärke der Ströme proportional sey. Von zwei galvanometrisch als gleich erkannten Strömen kann man daher gleiche chemische Wirkung erwarten.

Da man im Gebiete der Inductionerscheinungen bisher aus einer Verstärkung der physiologischen Wirkung auf den menschlichen Körper auf eine Verstärkung des sie hervorbringenden Stromes als Ursache geschlossen hat, so scheint man angenommen zu haben, daß bei magneto-elektrischen Strömen die physiologische Wirkung der Ablenkung der Galvanometernadel und den Gasmengen des Voltameters proportional sey. Für die Maschinenelektricität hat man aber in dieser Beziehung längst einen Unterschied gefunden, denn der den Körper heftig erschütternde Schlag einer Kleist'schen Flasche vermag nicht eine Magnetnadel abzulenken, er erlangt diese Eigenschaft erst dadurch, daß man durch Einschalten eines nassen Fadens in den Schließungsbogen dessen Leitungswiderstand vermehrt. Dabei vermindert sich die physiologische Wirkung in einer auffallenden Weise, während sich das blendend weiße Licht des Funkens in ein rothgelbes verwandelt. Eben so verschwindet die Erschütterung vollkommen, wenn man die eine Belegung der Flasche in der Hand hält, der andern aber sich mit einer, im Dunkeln bläulich leuchtenden Spitze allmählig nähert. Auch unter diesen Bedingungen der allmählichen Entladung durch eine genäherte Spitze tritt, wie Colladon zuerst nachgewiesen hat, eine Wirkung auf die Magnetnadel ein. Denkt man sich die Elektricität bei der Belegungen auf zwei Elektrometer vertheilt, von denen die Blättchen des einen um eben so viel Grade positiv divergiren, als die des andern negativ, so würde, wenn man beide durch einen Leiter verbindet, bei langsamen Zusammenfallen der Blättchen eine neben dem Leiter befindliche Magnetnadel abgelenkt, ein, die Abgleichung hervorbringender menschlicher Körper aber nicht erschüt-

tert werden, bei schnellem Zusammenfallen der Blättchen hingegen eine Erschütterung eintreten, während die Magnetnadel ruhig bliebe.

Den hier geltend gemachten Unterschieden der physiologischen und galvanometrischen Wirkungen derselben Elektrizitätsmenge, je nachdem sie in längerer oder kürzerer Zeit einen Leiter durchströmt, stellen sich noch andere an die Seite. Bei den durch Bewegung eines in sich zurücklaufenden Leiters in der Nähe eines Magneten erzeugten Strömen ist die Stärke derselben der Geschwindigkeit direct proportional, die Dauer derselben der Geschwindigkeit umgekehrt proportional, die Anregung zur Bewegung einer, während der Dauer gegen die Windungen des Multipliers unveränderlich gerichteten Nadel daher von der Geschwindigkeit ganz unabhängig, wie Gaufs gezeigt hat. Der physiologische Eindruck ist aber nicht ein Product der Dauer in die Stärke, er wird vorzugsweise durch die letztere bestimmt, steigert sich daher mit der Geschwindigkeit der Bewegung, ohne daß das Gefühl in der verminderten Dauer einer schmerzhaften Empfindung eine Compensation für ihre größere Stärke erhält.

Aehnliche Bestimmungen, wie für die physiologische Wirkung des Stromes, scheinen auch für seine Eigenschaft, gehärteten Stahl zu magnetisiren, zu gelten; denn entladet man eine Kleist'sche Flasche allmählig durch eine Spitze, so ist der durch den Schließungsdraht in einer Stahlnadel hervorgebrachte Magnetismus entweder ganz unmerklich oder viel geringer als bei der gewöhnlichen Entladungsweise durch einen in eine Kugel endenden Auslader.

Wenn daher von zwei in demselben Leiter erregten Strömen, welche am Galvanometer dieselbe Ablenkung hervorbringen, der eine eine stärkere physiologische Wirkung und lebhaftere Funken zeigt als der andere, und zugleich Stahl stärker magnetisirt, so wird man

voraussetzen dürfen, daß in dem ersteren eine gleiche Elektrizitätsmenge in kürzerer Zeit bewegt werde als in dem letzteren, und umgekehrt bei gleicher physiologischer und magnetisirender Wirkung zweier Ströme wird der von geringerem galvanometrischen Effect eine im Verhältniß seiner verminderten Stärke grössere Geschwindigkeit haben.

Die nachfolgenden Versuche scheinen mir deswegen das Interesse der Physiker in Anspruch nehmen zu dürfen, weil sie zeigen, daß in dem Gebiete der Magneto-elektricität sich ähnliche Unterschiede zeigen, als die sind, welche die Erscheinungen der Reibungselektricität von denen des Galvanismus so auffallend trennen, daß die Nachweisung der Identität der in beiden wirkenden Naturkraft immer von Neuem als Aufgabe anerkannt worden ist.

Bachhoffner und Sturgeon haben gefunden, daß durch Elektromagnetisiren von eisernen Drahtbündeln man viel stärkere Erschütterungen als durch massive Elektromagnete erhält. Diese Verstärkung der physiologischen Wirkung ist einer Verstärkung des durch sie inducirten Stromes zugeschrieben worden, und man ist dadurch zu dem Schlufs gelangt, daß die magnetischen Intensitäten der Drahtbündel und eisernen Röhren sich durchaus anders als ihre inducirenden Wirkungen verhalten. Da aber zu diesen inducirenden Wirkungen die auf das Galvanometer mit gehört, da man auferdem die inducirende Wirkung eines Stromes bisher stets durch das Galvanometer gemessen hat, so ist dieser Schlufs nicht erlaubt, wenn die am Galvanometer erhaltenen Resultate ganz andere sind als die für das Gefühl ermittelten, so lange wenigstens nicht empirisch nachgewiesen ist, daß die Aussagen des Gefühls ein richtigeres Bestimmungsmittel für die Stärke eines Stromes geben, als die Ablenkungen der Magnetnadel. Aus den vorhergegangenen Bemerkungen folgt hingegen, daß, wo es sich um ein

Maafs der in Bewegung gesetzten Elektricitätsmenge handelt, die galvanometrische Wirkung als Maafs angesehen werden mufs.

- 1) Vergleichung der inducirenden Wirkung massiver Eisenmassen und Drahtbündel in Bezug auf Galvanometer und Gefühl.

Zu den Versuchen wurden neun eiserne Cylinder gleicher Dimension, von 11 Zoll 7 Linien Länge und $11\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser, angewendet. Von diesen Cylindern waren zwei von Schmiedeeisen; einer von weichem Stahl, einer von hartem Stahl, einer von grauem Eisen aus dem Tiegelofen, einer von grauem Eisen aus dem Cupolo-Ofen mit warmem Wind, einer von weissem Eisen Tiegelgufs, einer von weissem Eisen aus dem Cupolo-Ofen mit kaltem Wind, und einer von grauem Eisen aus dem Cupolo-Ofen mit kaltem Wind geblasen. Die Drähte der Bündel hatten dieselbe Länge als die Cylinder, und zwar hatten die drei Sorten von weichem Eisen 1,02, 1,46, 2,67 Linien Durchmesser, die von weichem Stahl 0,57, die von hartem Stahl 0,87 Linien, alle Drähte waren unbesponnen.

Die Versuche wurden auf folgende Art angestellt. Zwei in die Züge zweier gleichgeschnittener Holzschrauben gewundene Spiralen von 29 Windungen eines $2\frac{1}{4}$ Linien dicken, durch Schellack isolirten Kupferdrahtes von $18\frac{1}{2}$ Linien innerer Weite, bildeten, mit einander verbunden, den Schliessungsdraht einer galvanischen Kette. In die cylindrisch ausgebohrten Holzschrauben wurden die zu vergleichenden Eisencylinder und Drahtbündel geschoben, welche, durch den Kupferdraht elektromagnetisirt, inducirend auf jenen, aufgeschobene Rollen eines $\frac{1}{4}$ Linie dicken, mit Seide umsponnenen Drahtes wirkten, von denen jede eine Drahtlänge von 400 Fufs besafs. Diese Rollen waren kreuzweise verbunden, so dafs die Richtung des inducirten Stromes der einen Draht-

rolle der Richtung des in der andern erregten entgegengesetzt war. Die freien Enden dieser Drahtrollen wurden darauf vermittelt Handhaben durch den Körper oder durch ein Galvanometer geschlossen, und ihre gegenseitige Compensation in beiden Fällen ermittelt. Das durch Einschieben eines Eisencylinders in die eine der Spiralen gestörte Gleichgewicht wurde darauf durch allmähliges Hinzufügen von Eisendrähten in die andere Spirale wieder hergestellt. Bei allen diesen Versuchen geschah die Induction nicht durch Einschieben des noch unmagnetisirten Eisens in die bereits die galvanische Kette schließende und daher das bewegte Eisen magnetisirende Spirale, sondern indem durch Schliessen und Oeffnen der galvanischen Kette das in der Spirale ruhende Eisen polarisirt und depolarisirt wurde, Alle hier betrachteten Ströme gehören daher zu den sogenannt momentanen. Bei der angegebenen Beobachtungsart wird aber der Uebelstand vermieden, daß man, aufser auf die inducirende Wirkung des Eisens, noch auf die des magnetisirenden Drahtes Rücksicht zu nehmen hat, da die Aufhebung dieser Wirkung bereits vorher ermittelt war.

Bei diesen Versuchen zeigte sich nun, daß das am Galvanometer mit einer gewissen Anzahl Drähte in der einen Spirale erhaltene Gleichgewicht keineswegs für die physiologische Wirkung vorhanden war, indem dann bei dem Einschalten des menschlichen Körpers heftige Erschütterungen und Funken erhalten wurden. War hingegen durch Herausnehmen von Drähten dieses Gleichgewicht für das Gefühl vorhanden, so zeigte die Magnetonadel starke Ablenkungen im Sinne des massiven Cylinders. Wie groß dieser Unterschied ist, davon mag eine der Versuchsreihen mit dem, eine Linie starken Draht ein Beispiel geben. Die zur Compensation erforderliche Anzahl Drähte war nämlich:

bei Schmiedeeisen für Galvanometer und

Gefühl

$110 + x$ 15

bei grauem Eisen aus dem Tiegelofen	92	24
- weichem Stahl	91	9
- grauem Eisen aus dem Cupolo-Ofen mit warmem Wind	45	18
- weissem Eisen aus dem Cupolo-Ofen mit kaltem Wind	43	8
- weissem Eisen Tiegelguß	41	10
- hartem Stahl	28	7
- grauem Eisen aus dem Cupolo-Ofen mit kaltem Wind	27	11

Bei dem Schmiedeeisen reichte die in die Holzschraube hineingehende Anzahl Drähte noch nicht zur Compensation am Galvanometer hin.

Ohne Ausnahme ist also die zur Compensation einer massiven Eisenmasse erforderliche Menge der Drähte für das Galvanometer gröfser als für das Gefühl, oder anders ausgedrückt, bei gleicher, am Galvanometer bestimmten Intensität des Stromes ist die von dem Drahtbündel erzeugte Erschütterung bedeutender als die von der massiven Eisenmasse. Um dieses Resultat auf eine andere Weise zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt: Ein sogenanntes Differential-Galvanometer von zwei Drähten, deren jeder in 100 Windungen den Rahmen umgab, wurde so mit den vorher getrennten Inductionsspiralen verbunden, dafs der Strom der einen Spirale die 100 Windungen des einen Drahtes in entgegengesetzter Richtung durchlief, als der Strom der andern Spirale die 100 Windungen des andern Drahtes, und nachdem das Gleichgewicht für den massiven Cylinder und das Drahtbündel an der astatischen Nadel ermittelt worden, abwechselnd die Stärke der Erschütterungen der beiden getrennten Spiralen geprüft, wo die des Drahtbündels entschieden stärker sich ergab.

Obgleich dadurch, dafs die Ströme bei der früheren Versuchsreihe stets in demselben Draht circulirten, unmittelbar erwiesen ist, dafs das Nichtvorhandenseyn

des Gleichgewichts für das Gefühl bei Einschalten des menschlichen Körpers in den am Galvanometer keine Ablenkung gebenden Strom nicht durch eine Veränderung des Leitungswiderstandes erklärt werden kann, so wurde, als Prüfung innerhalb engerer Gränzen, noch folgender Versuch angestellt: Den Inductionsspiralen wurde eine Länge von 300 Fufs gegeben, so dafs die einander entgegengesetzten Ströme im Ganzen 400 Fufs Draht durchliefen. Darauf wurden 2000 Fufs Draht eingeschaltet, wodurch das Gleichgewicht des Galvanometers unverändert blieb. Eine Versechsfachung des Leitungswiderstandes war also ohne Einflufs.

Die für das Eisen gefundenen Resultate scheinen auch auf Nickel eine Anwendung zu finden. Eine durch eiserne Drähte für das Gefühl compensirte quadratische Stange von Nickel gab am Galvanometer einen Ausschlag im Sinne des durch sie erzeugten Stromes.

In Beziehung auf das galvanometrische Gleichgewicht mufs noch eine eigenthümliche Erscheinung erwähnt werden, welche dafür spricht, dafs die Steigerung der Ströme bis zu dem Maximum ihrer Intensität bei gleicher mittlerer Stärke nicht in derselben Zeit geschieht. Angenommen die Anzahl der Drähte überwiege den massiven Cylinders, so dafs der Ausschlag der Nadel im Sinne des durch die Drähte erzeugten Stromes geschieht, und man vermindert diesen Ueberschufs durch Herausnehmen von Drähten allmählig, so sieht man nicht die Ablenkung durch immer kleiner werdende Ausschläge in die entgegengesetzte durch Null übergehen, sondern man sieht die Nadel, wie von einem schnellen kurzen Stofs getrieben, nach der Seite des früheren Ausschlags sich bewegen, dann plötzlich anhalten und im Sinne des anderen Stromes weit langsamer zurückgehen. Diese zuckende Bewegung findet auch dann noch statt, wenn der zweite Strom bereits überwiegt, so dafs dem kurzen Stofse nach der einen Seite dann eine weitere Schwingung nach der ent-

entgegengesetzten folgt. Bezeichnet ac (Taf. I Fig. 13) die Dauer des ersten, ae die des zweiten Stromes, abc die Intensitätscurve des ersten, ade die des zweiten, und ist der Flächenraum $abc = ade$, so sieht man leicht, warum die Nadel nur an dem Durchschnittspunkte d im Gleichgewicht zuerst sich im Sinne des Stroms abc und dann im Sinne von ade bewegt, ja wie dies noch eine Zeit lang stattfinden kann, wenn der Flächenraum ade größer als abc geworden. Die Zuckung der Nadel zeigt sich deutlicher bei dem Schließen als bei dem Öffnen der erregenden Kette, aber in beiden Fällen im Sinne des Drahtstromes.

Mit diesen Erscheinungen steht eine andere in unmittelbarem Zusammenhange. Da nämlich die Nadel des Galvanometers durch den Unterschied zweier Ströme bewegt wird, dieser Unterschied aber zunimmt im Verhältnisse, daß beide Ströme stärker werden, so wird der anfängliche Ausschlag zunehmen bei einer Verstärkung des Stromes. Erreicht dieser Ausschlag eine merkliche Größe, so findet der zweite Strom die Nadel in einer ungünstigen Stellung zu den Windungen des Multiplicators als der anfängliche, und es kann dadurch derselbe scheinbar überwiegen. Dies wurde mehrfach beobachtet, wenn Ketten mit recht trocknen Platten angewendet wurden, nachdem mit bereits feuchten Ketten die kleine Zuckung erhalten worden war. Auf diese Weise erklärt sich dann auch, warum man bei starken Strömen durch mehr Drähte dem massiven Cylinder das Gleichgewicht hält, als bei schwächeren.

Ist die Beobachtungsmethode vermittelt einander compensirender Spiralen daher vorzugsweise geeignet auf Unterschiede zweier Ströme, wie die angeregten, aufmerksam zu machen, so sieht man doch, daß die oben gegebenen, senkrecht unter einander stehenden Zahlen nur unter Voraussetzung einer constant wirkenden Kette eine wirkliche numerische Relation darstellen. Die angewendeten Ketten genügten nicht dieser Bedingung. Daß aber die gefundene Reihenfolge sich nicht sehr von

der Wahrheit entfernen wird, dafür bürgen die auf einem ganz andern Wege früher ¹⁾ erhaltenen Resultate. Jeder der neun Cylinder, unverändert in der einen Spirale bleibend, wurde nämlich mit den acht übrigen verglichen, welche nach einander in die andere Spirale gelegt wurden. Die Ablenkung der Magnétnadel bestimmte dann, welcher der Cylinder stärker inducirte. Die so erhaltene Reihe war für die ersten vier Eisensorten dieselbe, und nur etwas verschieden für die vier Letzteren, welche außerdem in den einzelnen Reihen Abweichungen zeigten, so daß das Ergebniss in Beziehung auf sie als ungewiß ausgesprochen wurde.

Für das Gefühl ist die Bestimmung der wahren Anzahl der Drähte noch aus andern Gründen schwierig. Bei jeder Stärke der Kette bleibt sie kleiner als die zur Compensation am Galvanometer erforderliche, wo man aber bei schwächeren Strömen den Ueberschuß des einen über den andern nicht mehr als Schlag empfindet, ist dies bei stärkeren der Fall. Auch bleibt die letzte Empfindung lange in scheinbar unveränderter Stärke, so daß das Herausnehmen der Drähte darin keinen zu bemerkenden Unterschied hervorbringt.

In der früheren Versuchsreihe wurde die physiologische Reihenfolge auf einem andern Wege gefunden. Erhielt man von zwei einander entgegenwirkenden Cylindern einen Schlag, als Ueberschuß eines Stromes über den andern, so wurde, um zu ermitteln, von welcher Stange dieser Schlag ausging, die eine derselben allmählig aus der magnetisirenden Spirale herausgezogen und während dessen das Rad des Disjunctors in Bewegung erhalten. Geschah das Herausziehen an der schwächeren Stange, so wurden die Erschütterungen fortwährend stärker, geschah es an der stärker wirkenden, so wurden sie schwächer, bis zu einer bestimmten Weite des Herausziehens, wo sie vollkommen verschwanden. Wurde diese Gränze überschritten, so erhielt man allmählig steigende Erschüt-

1) Bericht der Berl. Academie, 1838, S. 97; 1839, S. 72.

terungen des entgegengesetzten Stromes, wobei das Maafs des Herausziehens ein quantitatives Bestimmungselement der beiden einander entgegenwirkenden Ströme abgab. Graues Eisen aus dem Tiegelofen zeigte sich weit überwiegend dem weichen und dem harten Stahl. Das sehr harte weisse Eisen aus dem Cupolo-Ofen mit kaltem Wind geblasen, verhielt sich nahe wie weicher Stahl, übertraf aber sehr merklich den harten. Der Unterschied zwischen Schmiedeeisen und Gufseisen war unbedeutender als zwischen Schmiedeeisen und Stahl, und zwar war der erstere bei einigen Gufseisensorten so unbedeutend, dafs er durch Herausziehen nicht genau ermittelt werden konnte.

Abgesehen von der noch bleibenden Unsicherheit über die Anzahl der Drähte, welche unter constanter Wirkung des Stromes der galvanischen Kette zur Compensation der verschiedenen Eisensorten erforderlich ist, folgt aus den Versuchsreihen mit verschiedenen Drahtbündeln, dafs die für das Galvanometer sich ergebende Reihenfolge der verglichenen Eisensorten eine andere ist als die auf physiologischem Wege erhaltene.

Die physiologische Wirkung hängt daher einerseits von der mechanischen Discontinuität der Masse, anderntheils von der Beschaffenheit des Eisens ab. Daraus folgt, dafs Drähte von weichem Eisen von anderem Durchmesser einen Cylinder von einer bestimmten Eisensorte zugleich in Beziehung auf die Magnetnadel und das Gefühl compensiren können. Diefs fand sich z. B. bei zwölf Drähten von 2,67 Linien Durchmesser und dem Cylinder von grauem Eisen aus dem Tiegelofen. Der Einfluss der Eisensorte geht auch daraus hervor, dafs der bei dem Schliessen der Kette durch Polarisiren des Cylinders erfolgende Inductionsschlag sich von dem bei Depolarisation des Cylinders erfolgenden Oeffnungsschlage nicht unterscheidet, wenn der Cylinder von gehärtetem Stahl, dafs dieser Unterschied bei weichem Eisen schon merklich ist, bei gufseisernen Cylindern und Drahtbün-

deln aber sehr bedeutend wird, wo der Oeffnungsschlag stärker als der bei dem Schliessen der Kette erfolgende. Dafs der Unterschied aber mehr von der Natur des Eisens als seiner mechanischen Discontinuität abhängt, folgt daraus, dafs er gröfser bei 11 weichen Eisendrähten, als bei 15 stärkeren Stahldrähten war, die, einander entgegenwirkend, ihre physiologische Wirkung gegenseitig aufhoben.

Aus allen bisherigen Versuchen geht aufserdem hervor, dafs das graue Roheisen sich in seinen inducirenden Wirkungen am meisten an Drahtbündel anschliesst, da seine physiologische Wirkung verhältnifsmäfsig gröfser ist als nach der am Galvanometer ermittelten Intensität des Stromes zu erwarten wäre. Nach seinen inducirenden Wirkungen hätte man daher das graue Roheisen als eine Substanz anzusehen, in welcher das magnetisierbare Eisen kein zusammenhängendes Continuum bildet, ein Resultat, welches mit den chemischen Untersuchungen des Hrn. Karsten übereinkommt.

2) Magnetisiren des Stahls und Funken.

Hundert Fufs mit Seide besponnenen, gut gefirniften Drahtes umgaben in 200 Windungen einen Holzrahmen, in welchem senkrecht auf den magnetischen Meridian, dem die Drahtwindungen parallel waren, die zu magnetisirenden Nadeln (sogenannte Stöpsnadeln) gelegt wurden. Die freien Enden der kreuzweise verbundenen Inductionsspiralen wurden vermittelst Quecksilbergefäfsen mit den Drahtenden des Rahmens verbunden, und zwar so, dafs bei dem Schliessen der galvanischen Kette diese Verbindung nicht stattfand, wohl aber bei dem wiederholten Oeffnen derselben. Das Magnetisiren geschah daher stets in derselben Weise, nicht abwechselnd in entgegengesetztem Sinne. Der überwiegende Einfluss der Drahtbündel war so bedeutend, dafs selbst bei 70 Drähten in der einen Spirale und dem Cylinder von weichem

Eisen in der andern das Magnetisiren des Stahls im Sinne des von dem Drahtbündel erregten Stromes geschah, obgleich 110 Drähte seine Wirkung am Galvanometer noch nicht aufhoben. Wurden die Spiralen in gleichem Sinne verbunden, und befanden sich Drahtbündel in beiden, so gelang es, die Polarität einer gut gehärteten Galvanometernadel umzukehren. Ueberhaupt bemerkt man bei den Versuchen mit solchen Strömen, wie bei galvanometrischen Messungen der Maschinenelektricität an einer vorher astatischen Nadel, grosse Veränderungen der Schwingungsdauer.

Es wurde nun ein mit Draht umwickeltes Hufeisen von weichem Eisen mit den Inductionsspiralen verbunden. Sowohl der von dem massiven Cylinder als der von dem Drahtbündel erregte Strom magnetisirte es in der Weise, dass darauf gestreute Eisenfeilspäne sich aufrichteten und eine in der Nähe gestellte Magnetonadel stark abgelenkt wurde. Bei entgegenwirkenden Strömen, von denen der eine durch den Cylinder von weichem Eisen, der andere durch 100 Drähte hervorgebracht wurde, geschah das Magnetisiren des weichen Hufeisens im Sinne des ersten Stromes, während das Magnetisiren von einer Stahlnadel im entgegengesetzten Sinne erfolgte, d. h. durch die Drähte bestimmt wurde. Da nun das Elektromagnetisiren des weichen Eisens einen continuirlichen Strom erfordert, das Magnetisiren des Stahls auch bei den plötzlichsten Entladungen erfolgt, so kann dieser Versuch als ziemlich entscheidend für die aus allen übrigen That-sachen bereits folgende Annahme angesehen werden, dass in einem durch ein Drahtbündel inducirten Strom eine bestimmte Elektrizitätsmenge in kürzerer Zeit sich bewegt, als wenn dieselbe durch einen massiven Cylinder in Bewegung versetzt wird.

Die Intensität der Funken ist stärker von dem durch das Drahtbündel erregten Strome als von dem durch die massive Eisenstange bedingten. Diefs Resultat wurde an

den getrennten Spiralen erhalten, deren Funken dicht neben einander erschienen.

Von beiden Strömen erhält man Wasserzersetzung, doch ist in dieser Beziehung kein vergleichender Versuch angestellt worden, eben so wenig über Erwärmung. Um die Anziehung gleichfließender Ströme für Maschinenelektricität und die beiden Arten inducirter Ströme zu prüfen, wurden dieselben durch eine lange Spirale von sehr dünnem Silberdraht hindurchgelassen, welche, senkrecht aufgehängt, mit ihrem unteren Ende eine metallische Platte eben berührte, aber ohne entscheidende Zusammenziehung der Spirale.

3) Versuche mit eisernen Röhren.

Die bei diesen Versuchen angewendeten hohlen Cylinder hatten dieselbe Länge als die massiven. Es waren Stücke von Flintenläufen von demselben Ende der Flinten, ein Paar von dem obern, ein Paar von dem untern. Außerdem wurden Röhren von vernietetem Eisenblech angewendet, von denen das eine Paar sich eben in das andere einschieben liefs, so dafs die so construirte Röhre als eine Röhre angesehen werden konnte, welche bei gleicher Länge doppelte Dicke der Wände besafs.

Aus früher von mir angestellten Versuchen (*Bullet. de l'Acad. de St. Petersb.* 8. II, p. 20) hatte sich ergeben, dafs eine elektrodynamische Spirale, welche eine eiserne Röhre von den Dimensionen eines Flintenlaufes umgiebt, einen in derselben befindlichen Eisencylinder nicht zu magnetisiren vermag, und umgekehrt, dafs ein in dieser Röhre befindlicher Magnet oder Elektromagnet keine Inductionerscheinungen in einer sie umgebenden Spirale entwickelt. Es folgt daraus von selbst, dafs in dem Gebiete der hier betrachteten Erscheinungen Drahtbündel, in einem Flintenlauf eingeschlossen, die Wirkung desselben nicht steigern können; denn durch ihre eiserne Umhüllung sind sie eben so geschützt gegen die magne-

tisirende Wirkung der die Kette schließenden Spirale, als ihre inducirende Wirkung selbst auf die Spirale von dünnem Draht gehemmt wird. Auch bemerkt schon Sturgeon, daß Drähte in einer Rolle von Eisenblech dessen Wirkung nicht verstärken. Hat hingegen der den Elektromagneten von der Inductionsspirale trennende eiserne Cylinder dünne Wände bei bedeutendem Durchmesser, so sind die Erschütterungen, sowohl wenn derselbe geschlossen als der Länge nach aufgeschnitten ist, sehr merklich ¹⁾. Eben daselbst wurde erwähnt, daß ein Elektromagnet, dessen eine Hälfte von einem geschlossenen Flintenlauf, die andere von einem der Länge nach aufgeschnittenen umgeben ist, zwei einander vorher am Galvanometer neutralisirende Spiralen nahe im Gleichgewicht läßt, wenn die eine den geschlossenen, die andere den aufgeschnittenen Flintenlauf umgiebt, woraus folgt, daß die Ungetrenntheit der Röhre hierbei keine wesentliche Bedingung ist. Hingegen führt Herr Magnus ²⁾ an, daß wenigstens der Schlag, welchen man von einer galvanischen Kette bei dem Oeffnen ihres Schließungsdrahtes erhält, durch das Aufschneiden der die Drähte enthaltenden Röhre stark vermehrt wird. Die nachfolgenden Versuche lösen diesen scheinbaren Widerspruch in Uebereinstimmung mit den bisher betrachteten Erscheinungen.

Hält eine geschlossene eiserne Röhre in ihrer inducirenden Wirkung am Galvanometer einer der Länge nach aufgeschnittenen das Gleichgewicht, so bleibt dieses Gleichgewicht nahe bestehen, wenn man in die eine oder in die andere eine beliebige Anzahl Drähte, legt, d. h. bei Drahtbündeln, welche in geschlossenen oder der Länge nach aufgeschnittenen eisernen Röhren enthalten sind, geht die am Galvanometer gemessene indu-

1) Annalen, Bd. XXXXIII S. 518.

2) Ebendasselbst, Bd. XXXXVIII S. 102.

cirende Wirkung fast nur von der eisernen Hülle aus. Ganz anders verhält es sich in Beziehung auf die physiologische Wirkung. Hier wird die Wirkung der in der Röhre enthaltenen Drähte fast vernichtet, wenn die umschliessende Röhre geschlossen ist, nicht aber wenn sie aufgeschnitten ist.

Diese für hohle Cylinder von der Stärke eines Flintenlaufs gefundenen Resultate modificiren sich bei den aus Eisenblech gefertigten Röhren. In Beziehung auf das Galvanometer wirken die Drähte durch sie stärker hindurch, so daß also ein Hineinlegen von Drähten in die eine Röhre den galvanometrischen Effect derselben steigert. Wurden die beiden unaufgeschnittenen Röhren in einander geschoben und eben so die aufgeschnittenen, und zwar in der Weise, daß die Schnitte auf einander fielen, so zeigte sich die Wirkung der hineingelegten Drähte vermindert. Je stärker daher die eiserne Hülle ist, desto mehr beschränkt sich die am Galvanometer gemessene Wirkung auf dieselbe, und eine mechanische Trennung durch Aufschneiden der Röhre hat einen unbedeutenden Einfluss. Für die physiologische Wirkung bewirkt aber das Aufschneiden der Cylinder auch bei dünnen Wänden eine, wenn auch schwache, Steigerung. Die physiologische Wirkung der Drähte endlich ist in einer Röhre von Eisenblech verhältnißmäßig gering, aber bedeutender, wenn diese aufgeschnitten wird, als wenn sie geschlossen ist. Hat man nämlich zwischen einer aufgeschnittenen Röhre und einer unaufgeschnittenen auf irgend eine Weise physiologisch das Gleichgewicht hervorgebracht, so bleibt dies nicht bestehen, wenn in beide Röhren gleichwirkende Drahtbündel eingeschoben werden, und zwar geht der Schlag von der aufgeschnittenen Röhre aus.

4) Versuche mit geschlossenen und ungeschlossenen leitenden Hüllen.

Von zwei einander das Gleichgewicht haltenden Drahtbündeln wurde das eine ohne Hülle in die Holzhöhle der magnetisirenden Spirale gelegt, das andere eingeschlossen in eine Pappöhre, welche mit einer Spirale von etwas mehr als 200 Windungen eines mit Seide besponnenen Kupferdrahtes umwickelt war, so daß die Windungen die ganze Länge des Drahtbündels einschlossen. Die aus der Holzhöhle ragenden Enden dieser Spiralen, welche zum Unterschiede der mit der galvanischen Kette verbundenen *magnetisirenden* und der diesen aufgeschobenen, durch das Galvanometer oder den menschlichen Körper geschlossenen *Inductionsspiralen* die *einhüllenden* heißen mögen, konnten äußerlich durch ein Quecksilbergefaß verbunden werden, oder zur Nachweisung des in ihnen erregten secundären Stromes mit einem zweiten Galvanometer. Solcher Pappöhren waren vier, die Spirale der einen rechts, die der andern links, die der dritten halb rechts, halb links, die der vierten aus einem zusammengelegten Draht gewickelt, welche daher aus zwei gleichgewundenen Spiralen bestehend angesehen werden kann, welche unsymmetrisch verbunden sind. Die beiden letzten Spiralen zeigten sich sowohl mit verbundenen als unverbundenen Enden unwirksam, nicht aber die beiden ersten, woraus unmittelbar folgt, daß die von denselben geäußerte Wirkung einem elektrischen Strome zugeschrieben werden muß, der in den beiden letzten in zwei sich einander aufhebende Hälften zerfiel. Denkt man sich die Wirkung des eisernen Drahtbündels durch ein elektrodynamisches Solenoid ersetzt, so sieht man leicht, daß die Windungen desselben den engen Windungen der einhüllenden Spirale nahe parallel bleiben, ob dies in gleichem oder entgegengesetztem Sinne gewickelt ist. Es muß demnach für eine gegebene Polarität des Drahtbündels der Sinn der Windungen,

wenn sie nur dieselben in der ganzen Spirale bleiben, gleichgültig seyn, wie auch die Versuche zeigten. Die Ergebnisse derselben waren folgende:

Liegt von zwei einander vorher das Gleichgewicht haltenden Drahtbündeln das eine in einer einfach gewickelten einhüllenden Spirale mit verbundenen Enden, so unterscheidet sich die galvanometrische Wirkung desselben von der des freiliegenden ganz auf dieselbe Weise als die eines massiven Cylinders von der eines Drahtbündels. Während nämlich das galvanometrische Gleichgewicht nahe fortbesteht, treten jene charakteristischen Zukun- gen der Nadel ein, und zwar geschieht dieser anfängliche Stoß im Sinne des freiliegenden Drahtbündels. Die einbüllende Spirale schwächt den physiologischen Effect hingegen außerordentlich, so daß man von dem freiliegenden Bündel eine starke Erschütterung erhält. Eine das Drahtbündel umgebende geschlossene Messingröhre verhält sich analog einer Drahtspirale mit verbundenen Enden, eine der Länge nach aufgeschnittene ist nur etwas wirksamer als eine Spirale mit unverbundenen Enden. Den physiologischen Wirkungen parallel geht die den harten Stahl magnetisirende Eigenschaft des Stromes. Während nämlich 70 offen liegende Drähte, dem massiven Eisencylinder entgegenwirkend, die Stahlnadel im Sinne des durch sie erzeugten Stromes magnetisirten, geschah die magnetische Erregung im Sinne des von dem massiven Cylinder bedingten Stromes, wenn diese Drähte in dem geschlossenen Messingrohr sich befanden. Auch die aufgeschlitzte Röhre gab eine Schwächung der den Stahl magnetisirenden Wirkung des Stroms. Diese Wirkung erfolgte aber im Sinne des Drahtbündels der aufgeschlitzten Röhre, wenn eine gleiche Anzahl entgegenwirkender Drähte in der geschlossenen Röhre lag. Bei der aufgeschnittenen Röhre kann man durch Schließen derselben mittelst der Drähte eines zweiten Galvanometers einen secundären Strom nachweisen. Daß die

offene Röhre nicht ganz wirkungslos erscheint, könnte man sich durch die Annahme erklären, daß die in einer auf die Axe des Cylinders senkrechten Richtung erzeugten Ströme an den unterbrechenden Schnitt gelangend, nicht ihre Richtung in die entgegengesetzte, sondern in eine mehr seitliche verwandeln.

Aus der Gesammtheit dieser Versuche geht hervor, daß man hier, wie bei andern Phänomenen der Magneto-electricität, den Grund einer beobachteten Verschiedenheit in der Wirkung elektrischer Ströme einer *Verschiedenheit der Stärke* dieser Ströme zugeschrieben hat, statt sie von der *Verschiedenheit ihrer Dauer* abzuleiten. Die ein Drahtbündel umgebende metallische Hülle (oder wie es bei einem massiven eisernen Cylinder der Fall ist, die die einzelnen Drähte zu einem metallischen Ganzen verbindende leitende metallische Oberfläche) *schwächt nicht* seine inducirende Wirkung, sondern *verzögert* sie. Diese Verzögerung ist ohne Einfluß auf die Magnetnadel, welche die Effecte des Stromes addirt, wobei es gleichgültig ist, wie lange dieses Summiren dauert. Das Entfernen der metallischen Hülle oder die Vervielfältigung der Unterbrechung des metallischen Zusammenhanges ist der Beschleunigung der Bewegung eines auf einen Magnet aufgeschobenen Inductors zu vergleichen, welche seine physiologische Wirkung steigert, ohne seinen galvanometrischen Effect zu vermehren.

5) Schlag und Funken bei dem Oeffnen der Kette durch Spiralen und Elektromagnete.

Wenn die aus der gleichzeitigen Berücksichtigung des galvanometrischen und physiologischen Effectes gefolgerte Ansicht, daß die Steigerung des letzteren nur einer Beschleunigung des Stromes zuzuschreiben sey, nicht einer Verstärkung seiner Intensität, auf Erscheinungen eines anderen Gebietes übertragen werden soll, so muß, wenn dieses gerechtfertigt werden soll, ein vollständiger

Parallelismus der physiologischen Erscheinungen in beiden Gebieten vorhanden seyn. Bekanntlich zeigen sich aber bei dem Oeffnen einer durch eine elektrodynamische Spirale oder einen Elektromagnet geschlossenen einfachen galvanischen Kette starke Funken und heftige Erschütterungen, welche von Faraday durch die Annahme eines inducirten Stromes erklärt worden sind. Es fragte sich also, ob dieser sogenannte Extracurrent dieselben Kennzeichen habe, als die in den bisherigen Versuchen in einem anderen als dem erregenden Drahte entwickelten Inductionsströme.

Um Bündel von 25 bis 50 Eisendrähten wurden Spiralen umsponnenen Kupferdrahtes gewickelt, und durch den so gebildeten Elektromagnet und andere aus massiven Eisen gebildete eine galvanische Kette mittelst Handhaben geschlossen. Bei dem Oeffnen erfolgte ein glänzender sprühender Funke und eine lebhafte Erschütterung. Die aus dem Drahtbündel und massivem Eisen gebildeten Elektromagnete wurden nun in eine unaufgeschnittene Messingröhre gelegt. Die Erschütterungen waren nun fast vollkommen verschwunden, der Funke sehr schwach. Die der Länge nach aufgeschnittene Messingröhre liess hingegen die Wirkung der Elektromagnete unverändert, der Funke behielt seinen starken Glanz, die Erschütterungen ihre vorige Stärke.

Dieselben Resultate wurden mit dem geschlossenen und aufgeschnittenen Flintenlaufe erhalten, wenn diese das elektromagnetisirte Drahtbündel umgaben, nur mit dem Unterschiede, dass in dem geschlossenen Flintenlauf eine sehr schwache Erschütterung bemerkt wurde. Dasselbe gilt von Eisenblechröhren.

Der Parallelismus der hier erhaltenen Resultate mit den oben gefundenen Ergebnissen erlaubt die dort gegebene Erklärung auch auf dieses Gebiet überzutragen, und die Erschütterungen durch den Schliessungsdraht bei dem Oeffnen dem unter den gegebenen Bedingungen des

Schliessens durch eine elektrodynamische Spirale oder einen Elektromagneten stattfindenden schnelleren, Aufhören des Stromes zuzuschreiben. Der ursprüngliche Zustand des Schliessungsdrahtes ist der vollkommener magnetischer Unpolarität. Durch Verbindung mit der galvanischen Kette wird er diesem natürlichen Zustande entzogen. Alles was seine magnetischen Wirkungen steigert, entfernt ihn desto mehr von jenem natürlichen Zustande, steigert demnach sein Bestreben, in ihn zurückzukehren. Die Annahme, dass die Reaction in dem Maasse schneller erfolge, als die Action sich steigert, scheint demnach nicht unnatürlich. Sie scheint wenigstens von der experimentalen Seite eben so motivirt als die entgegengesetzte, nach welcher eine Verzögerung des Stromes die physiologische Wirkung steigert ¹).

Auch in allen diesen Versuchen verhalten sich Spi-

- 1) Wenn durch Vervielfachung der spiralförmigen Windungen eines Drahtes die Dauer des in ihm erzeugten Stromes verkürzt wird, so muss dies auch stattfinden, wenn man durch einen Draht auf einen anderen inducierend wirkt. Man muss zuletzt durch Vervielfältigung der Windungen einen Strom erhalten, welcher bei starker physiologischer Wirkung, selbst bei ganz metallischen Schluss, ohne Einfluss auf die Galvanometernadel wäre. Dies erhielt Vorsemann de Heer (Ann. Bd. XXXXVI S. 530) durch Wirkung eines 90 Fufs langen, $\frac{1}{20}$ Zoll dicken Drahtes auf 1500 Fufs Draht von $\frac{1}{30}$ Zoll Dicke. Doch muss ich bemerken, dass ich mit einem aus vier Drahtspiralen, jede von 24 Windungen eines $2\frac{1}{2}$ Linie dicken Drahtes, auf 1600 Fufs Draht von $\frac{1}{2}$ Linie Dicke wirkend, bei sehr starkem physiologischen Effect doch noch eine sehr entschiedene Ablenkung erhielt, selbst wenn die Drahtlänge auf 2500 Fufs gebracht war. Ich habe aber die Versuche mit so dünnem Draht, als der oben angeführte, nicht wiederholt. Die Anwesenheit des Eisens in der Spirale müsste, so viel ich sehe, die Erscheinung erst bei grösserer Drahtlänge eintreten lassen, da das Eisen bei Verlust seines Magnetismus gewiss längere Zeit inducirt als der Schliessdraht bei dem Oeffnen. Dies auf den Oeffnungsschlag der Kette angewendet, würde zu den Schluss führen, dass ein Elektromagnet weniger kräftiger wirkt, als man im Verhältniss seiner magnetischen Intensität zu der Intensität einer Spirale ohne Eisenkern erwarten sollte.

ralen von Kupferdraht, welche die Drahtbündel umgeben, wie aufgeschnittene Messingröhren, wenn die Enden der Spiralen frei sind, hingegen wie geschlossene Messingröhren, wenn die Enden verbunden sind.

6) Einfluss der Umkehrung der magnetischen Polarität auf den inducirten Strom.

Um zu ermitteln, welchen Einfluss lange in demselben Sinne fortgesetztes Magnetisiren bei weichem Eisen, weichem und gehärtetem Stahl, weißem und grauem Guss-eisen, Drahtbündeln und bei Nickel auf die Inductionserscheinungen äußert, welche dann hervortreten, wenn das sie hervorrufoende Elektromagnetisiren nach vorhergehender Unterbrechung nun in demselben oder in dem jenem früheren entgegengesetzten Sinne geschieht, wurde, nachdem das Gleichgewicht zweier Cylinder ermittelt, dem einen in seiner Spirale eine umgekehrte Lage gegeben, so dass er durch den in derselben Weise erneuerten Strom der magnetisirenden Spirale nun in entgegengesetztem Sinne magnetisch polarisirt wurde. Die dadurch erfolgende Störung des Gleichgewichts ergab stets, dass durch die Umkehrung der Strom verstärkt wurde. Vorheriges Magnetisiren durch Streichen giebt ganz analoge Resultate als Elektromagnetisiren. Wendet man Hufeisen an, welche mit einem ihrer Schenkel in die Spiralen bis zum Indifferenzpunkt eintauchen, so verwandeln sie sich dabei in dreipolige Magnete. Da nun Eisen, Stahl, Nickel und Guss-eisen immer einen geringen oder grossen Theil ihres Magnetismus behalten, ein elektrischer Strom von hinlänglicher Intensität, wenn er in entgegengesetztem Sinne auf dieselben erregend wirkt, aber jene nachhaltige Polarität sogleich zu Null reducirt, und nun das ihm zukommende Maximum der Polarisirung erzeugt, so lässt sich die angeführte Thatsache auf den Satz zurückführen, dass die stärkste inducirende Wirkung dem Metalle zukommt, in welchem die

größte Veränderung seines magnetischen Verhaltens vor-
geht. Die Aussagen der Magnetnadel gehen hiebei de-
nen des Gefühls parallel; bei den härteren Gufseisen-
sorten ist nämlich die Wirkung der Umkehrung so stark,
dafs von zwei einander das Gleichgewicht haltenden Cy-
lindern man bei Umkehrung des einen eine Erschütte-
rung erhält. Wie nothwendig die Berücksichtigung die-
ser in der Umkehrung der Lage liegende Verstärkung
sey, davon einige Beispiele ¹⁾).

Bei gleichbleibender Erregung ist die inducirende
Wirkung des weichen Eisens stärker als die des wei-
chen Stahls, diese wieder bedeutender als die des ge-
härteten. Stehen dieselben in ihrer Wirkung nicht weit
aus einander, so erhält man, wenn in der einen Spirale
der Cylinder von weichem Stahl, in der andern in um-
gekehrter Lage der gehärtete liegt, die sonderbare Er-
scheinung einer bei dem Schliessen der Kette in dem-
selben Sinne als beim Oeffnen derselben stattfindenden
Ablenkung der Galvanometernadel. Durch die Umkeh-
rung der Polarität des gehärteten Stahls bei dem Schlie-
ssen wird nämlich der von ihm erregte Strom stärker,
als der durch das in gleichem Sinne als vorher stattfin-
dende Magnetisiren des weichen Stahls erregte. Bei dem
Oeffnen der Kette verliert aber der weiche Stahlcylin-
der mehr von dem erhaltenen Magnetismus als der ge-
härtete, und daher wirkt er nun stärker inducirend.
Ganz ähnliche Phänomene zeigen sich am Gufseisen, nur
mit dem Unterschiede, dafs mitunter ein wiederholtes
Oeffnen und Schliessen der Kette erfordert wird, um
dieses Phänomen hervorzubringen, welches bei dem ge-
härteten Stahl schon bei kurz dauernden einmaligen Schlie-
ssen eintritt, woraus hervorzugehen scheint, dafs beson-
ders weisses Gufseisen stärker einer Umkehrung der Po-
larität widersteht als der Stahl.

Ohne Berücksichtigung dieses Verstärkungsprincips

1) Bericht der Berl. Acad. 1838, S. 97 und 1839, S. 72.

der Umkehrung würde es unmöglich seyn, verschiedene Eisensorten mit einander zu vergleichen. Während nämlich bei unveränderter Polarität alle Gufseisensorten schwächer als Schmiedeeisen wirken, tritt bei der Umkehrung graues und weisses Gufseisen aus dem Cupolo-Ofen, mit kaltem Wind geblasen, darüber, während weisses Eisen, Tiegelguß, ungefähr sich gleich verhält, hingegen graues Eisen aus dem Tiegelofen und aus dem Cupolo-Ofen, mit warmen Wind, hinter ihnen zurückbleiben. So tritt weicher und harter Stahl bei Umkehrung der Polarität über alle Gufseisensorten, wird hingegen die Polarität dieser umgekehrt, so wirken sie alle stärker als weicher und harter Stahl. Eben so ist bei Umkehrung der Gufseisensorten unter einander stets die stärkere Wirkung im Sinne des Gufseisens, dessen Polarität verändert wurde. Aehnliche Verhältnisse zeigen Drahtbündel.

Die eben angeführten Versuche scheinen mir zugleich eine Erscheinung zu erklären, welche man mehrfach zu Gunsten der Ansicht angeführt hat, daß eine Verzögerung des Stromes die physiologische Wirkung steigert. Die Erscheinung ist die, daß der Schlag stärker wird, wenn man durch Schleifen des Drahtes die Kette entladet, als wenn dies durch senkrechte Trennung geschieht. Ich finde, daß der Schlag der Inductionsspirale stärker wird, wenn das Oeffnen der Kette schnell dem Schliessen folgt, und erkläre mir die Erscheinung dadurch, daß der erste Strom, welcher durch das Schliessen erzeugt wird, noch nicht vollkommen verschwunden ist, wenn der zweite beginnt, da das Erzeugen und Verschwinden des Magnetismus im Eisen eine Zeit erfordert. Hier findet also der zweite Strom einen Leiter vor, dessen Polarität umgekehrt wird, und wahrscheinlich geschieht diese Veränderung schneller als wenn der Leiter unelektrisch ist, da das Bestreben des Leiters, in seinen natürlichen unelektrischen Zustand zurückzukehren, zusammentrifft mit der elektrisirenden Wirkung des

des zweiten Stromes. Schleifen heist aber nichts anders als mehrfach schnell wiederholtes Oeffnen und Schließen, wie man deutlich im Dunkeln sieht. Daher die gesteigerte physiologische Wirkung.

7) Induction durch den Strom einer Thermosäule.

Die Thermosäule, welche Hr. Magnus zu den nachfolgenden Versuchen mir zu leihen die Güte hatte, war von folgender Construction. Acht Thermoketten von Antimon und Wismuth bildeten an ihren oberen und unteren Enden ein Schachbrett von 16 gleichen Quadraten, jedes von 8 Linien Seite, während die Höhe der Stäbe 3 Zoll 8 Linien beträgt. Die in weite Quecksilbergeläße endenden Pole dieser Säule wurden durch die magnetisirenden Spirale geschlossen, die Temperaturungleichheit durch auf Null gehaltenes Wasser und eine heiße darüber gehängte Platte hervorgerufen.

Verbindet man die Pole der Säule durch einen kräftigen Elektromagnet, von $2\frac{1}{2}$ Lin. dickem Draht, so sieht man Oeffnungsfunken wie bei der Verbindung der Säule mit einer flachen Spirale von Kupferblech. Zugleich zeigt das Hufeisen sehr deutliche Anziehung des Ankers. Schließt man mit feuchten Händen die in Handhaben ausgehenden Enden der dem Elektromagnet aufgeschobenen Inductionsspiralen, so erhält man bei dem Oeffnen von der Kette einen Schlag. Der Schlag eines Drahtbündels verschwindet, wenn es in einer geschlossenen Messingröhre liegt. Hingegen ist die galvanometrische Wirkung in beiden Fällen dieselbe. Die Erschütterung scheint auch hier intensiver, wenn das Oeffnen der Säule schnell dem Schließen folgt.

Der Oeffnungsschlag der Säule, mittelbar durch den aus einer flachen Spirale, von Kupferblech, bestehenden Schließungsdraht derselben, ist deutlich, wenn die Entladung vermittelt Platinspatel durch die Zunge erfolgt, und wird durch Einführung von Drahtbündeln sehr ver-

stärkt. Diese letztere Verstärkung konnte nicht an der Erschütterung einer Säule von kleinen Elementen von den Dimensionen einer Nobili'schen Säule für Leitungswärme bemerkt werden.

Der durch den Schließungsdraht einer Thermosäule inducirte Strom verhält sich also genau so als der durch den Schließungsdraht einer galvanischen Kette hervorgebrachte.

IV. *Beschreibung einiger einfachen und leicht zu behandelnden Vorrichtungen zur Anstellung der Licht-Interferenz-Versuche;* von G. S. Ohm.

Es giebt unter den Naturerscheinungen jeglicher Klasse solche, welche mehr als andere zu Folgerungen über die Thätigkeitsform der sie erzeugenden Kraft geschickt sind. Dahin gehören beim Lichte insbesondere jene Erfahrungen, durch die erwiesen worden ist, daß zwei Lichtportionen, da wo sie über einander fallen, stellenweise hier eine vermehrte Helligkeit und dort eine gänzliche Abwesenheit des Lichts zu Stande bringen können. Durch diese mit dem Namen der Interferenzphänomene bezeichneten Wirkungen ist in neuerer Zeit die Wellennatur des Lichtes in so bestimmter Weise ausgesprochen worden, daß dadurch innerhalb weniger Jahre eine fast allgemeine Umwälzung der Ansichten über die letzte Ursache der Helligkeit bewirkt worden ist.

Die Bedingungen, unter welchen sich die erwähnten merkwürdigen Phänomene beobachten lassen, sind im Allgemeinen folgende: Man muß Licht aus einer engen, runden, nicht viel über $\frac{1}{4}$ Linie breiten Oeffnung hervorströmen lassen, und den so sich bildenden Strahlenkegel in einer Entfernung von einigen Füssen von

der Oeffnung durch irgend ein Mittel dahin bringen, daß ein Theil seiner Strahlen nur um sehr wenig und in gleichem Grade seine vorige Richtung verläßt, und dadurch bewogen wird, mit andern Strahlen desselben Kegels, die entweder gar keine Ablenkung, oder eine ähnliche in einem entgegengesetzten andern Sinne erfahren haben, zusammenzutreffen. Betrachtet man dann in einer Entfernung von einigen Füssen weiter solche Stellen, wo die beiderlei Strahlen zusammentreffen, mittelst einer Lupe in derjenigen Richtung, die den kleinen Winkel, welchen die beiderlei Lichtstrahlen mit einander bilden, halbirt, so wird man *in der Regel* eine Reihe abwechselnd heller und dunkler Streifen gewahr, deren Länge der Breite der Oeffnung entspricht, und deren Richtung senkrecht auf der Ablenkungsebene steht. Man kann die Länge dieser Streifen vergrößern und dadurch den Anblick derselben verschönern, wenn man das Licht, anstatt aus einer runden Oeffnung, aus einer schmalen Spalte hervortreten läßt; dann aber wird es nöthig dafür zu sorgen, daß diese Spalte am Orte der Beobachtung auf der Ablenkungsebene senkrecht zu stehen scheine. Es wurde gesagt, daß unter den angegebenen Bedingungen jene Streifen *in der Regel* sich zeigen werden; zum sichern Auftreten derselben wird nämlich noch gefordert, daß die beiderlei Lichtstrahlen von der Oeffnung an, aus welcher sie hervorgetreten sind, bis zu der Stelle hin, in der sie sich wieder vereinigen, Wege von völlig gleicher Länge zurückgelegt haben, und zwar muß, wenn der eine Theil während seiner Bahn dabei durch verschiedene durchsichtige Mittel hindurchgekommen ist, auch der andere Theil von jedem dieser Mittel eine völlig gleiche Strecke durchlaufen haben. Diese letzte Forderung ist es nun eben, wodurch die Anstellung solcher Versuche in manchen Fällen so schwierig wird, daß darüber, selbst von anerkannt geschickten Experimenta-

toren, vielfache, diesen Uebelstand andeutende Aeußerungen laut geworden sind.

Fresnel, welcher zuerst die Interferenz-Phänomene unabhängig von der Beugung des Lichts zu erhalten sich bemühte, bediente sich dazu zweier Spiegel von Metall oder von Glas, deren hintere Fläche geschwärzt worden war. Diese befestigte er mittelst etwas Wachs auf einer Unterlage so neben einander, daß sie nur wenig von einer Ebene abwichen und sich einander längs einer Kante berührten. Die Hauptschwierigkeit dabei war die, beide Spiegel, da wo sie an einander stießen, so zu richten, daß keiner irgend einen merklichen Vorsprung vor dem andern der ganzen Länge ihrer Verbindungslinie nach behielt, weil irgend eine erhebliche Ungleichheit in dieser Beziehung den Versuch scheitern macht. Dies bewirkte derselbe dadurch, daß er bald den einen, bald den andern stärker gegen das Wachs andrückte, und den richtigen Stand beider theils durch das Gefühl, und, wie er selbst sagt, noch besser daran erkannte, ob die Streifen durch die Lupe sich in der That auffinden ließen. Wie unsicher und vor Zeugen beängstigend ein solches Verfahren sey, ist leicht einzusehen; daher war Baumgartner's Anordnung keineswegs überflüssig, vermöge welcher er die in Fassungen gebrachten Spiegelchen mittelst Schrauben in solcher Weise in Bewegung setzte, daß die verlangte Stellung sicherer und bequemer herbeigeführt werden konnte ¹⁾. Dadurch aber wird der Apparat weit kostspieliger, und die Schwierigkeiten sind durch ihn doch nur zum Theil beseitigt worden.

Neuerlich hat Lloyd ²⁾ gezeigt, wie Interferenz-Erscheinungen durch bloß einen Spiegel hervorgerufen werden können, wenn man ihn so stellt, daß in dem-

1) Dessen Zeitschrift, 1830, Bd. VII S. 399.

2) Annalen, Bd XXXV S. 95.

selben das Bild der Lichtspalte dicht neben der unmittelbar gesehenen, und parallel mit ihr erscheint. Diese Art, Interferenz-Erscheinungen hervorzurufen, ist von allen Schwierigkeiten so völlig frei, daß sie nichts zu wünschen übrig ließe, wenn sie sich mehr zu Abänderungen der Versuche eignete, die zur näheren Untersuchung der Erscheinung nöthig werden, und nicht einen Metallspiegel verlangte, dessen Anschaffung Manchen von dergleichen Versuchen abzuhalten im Stande ist.

Weil es indessen zur Weckung des Sinns für Experimentalphysik von Wichtigkeit ist, dergleichen Grunderscheinungen selbst einem größeren Publicum so zugänglich wie möglich zu machen, so wird vielleicht die Beschreibung einiger Vorrichtungen, deren ich mich seit ein Paar Jahren zur Anstellung der Interferenz-Versuche bediene, noch immer eine Stelle neben den bisher zu gleichem Zwecke eingerichteten Apparaten zu finden im Stande seyn, da sich dieselben für den Liebhaber und für Unterrichts-Versuche durch die Leichtigkeit ihrer Behandlung, durch die Stärke ihrer Wirkung und durch ihre Wohlfeilheit gleich sehr empfehlen. Und um den Unbemittelten in den Stand zu setzen, sich dieselben selbst zu verfertigen, werde ich bei deren Beschreibung denselben Gang einhalten, welchen ich bei deren Anfertigung betreten habe.

Die eine dieser Vorrichtungen erhält man aus jedem Stücke nicht allzu dünnen, weißen Spiegelglases, dessen beide Flächen gut eben sind, weshalb es rathsam ist, das Stückchen Glas nicht von dem Rande einer Tafel zu nehmen, wiewohl mit der nöthigen Vorsicht auch ein äußerer Abschnitt, den man sich am leichtesten und fast ohne alle Kosten verschaffen kann, dazu brauchbar ist. Die beiden Flächen von gewöhnlichem Spiegelglase sind nie parallel, und in Folge dieses Umstandes ist das Stückchen Glas nicht überall gleich dick. Es kommt nun vor Allem darauf an, die Richtung auf

dem Glase aufzusuchen, längs welcher es eine gleiche Dicke hat. Diefs kann man dadurch bewerkstelligen, daß man eine feine Spalte senkrecht auf eine Fenstersprosse stellt, und diese in dem Stückchen Glas wie in einem Spiegel betrachtet. Man wird die Spalte in der Regel doppelt erblicken, aber durch Drehung des Stückchen Glases kann man es leicht dahin bringen, daß beide Bilder nur eine einzige gerade Linie ausmachen. Bei dieser Stellung des Glases giebt die Richtung der auf demselben abgebildeten Fenstersprosse die gesuchte Richtung seiner gleichen Dicke zu erkennen. Um diese Richtung auf dem Glase zu fixiren, pflege ich unter demselben einen Streifen von einem Kartenblatte mit ein wenig Wachs zu befestigen, und diesen so lange zu drehen, bis dessen geradliniger Rand längs dem Bilde der Fenstersprosse hinläuft, während die Spalte als eine einzige gerade Linie sich abbildet. Von dieser Operation hängt vorzugsweise die Güte der Vorrichtung ab, wesswegen man wohlthun wird, dieselbe ein Paar Male zu wiederholen, und sich von deren Genauigkeit noch dadurch zu vergewissern, daß bei einer gleich großen Neigung des Glasstückes nach der einen und nach der andern Seite die Spalte wieder doppelt zu erscheinen anfängt. Auch von der zureichenden Ebenheit der Glasflächen kann man sich auf demselben Wege überzeugen; es muß nämlich stets dieselbe Richtung sich erhalten, an welcher Stelle des Glases man auch die Spalte sich abbilden lassen möge, und wenn eine Verschiedenheit sich kund geben sollte, so muß man den Theil des Glasstückes, innerhalb dessen sich die Richtung unverändert erhält, bezeichnen, um dann später auf ihn beim Zerschneiden des Glases Rücksicht nehmen zu können. Nachdem man auf solche Weise die Richtung der gleichen Dicke auf dem Glasstücke möglichst genau bestimmt hat, schneide man parallel mit ihr durch zwei Schnitte einen Streifen, etwa von der Breite eines Zol-

les von dem Glasstücke ab. Denjenigen von diesen beiden Schnitten, auf dessen Seite das Glas am dicksten ist, schleife man mit Schmirgel und Wasser auf einer ebenen Metallplatte oder auch auf einem Stücke Spiegelglas möglichst eben und fein. Ist dieß geschehen, so schneide man den Glasstreifen senkrecht auf die Richtung seiner gleichen Dicke mitten entzwei, und der Interferenz - Apparat, zu dessen Zubereitung kaum eine Stunde Zeit erfordert wird, wenn man nur das Wesentlichste zu thun sich vornimmt, ist fertig.

Um jedoch mit der Aufstellung der beiden so erhaltenen Interferenz-Platten keine weitere Plage zu haben, bewerkstellige ich dieselbe in einer Weise, wodurch die ganze Vorrichtung erst ihren wahren Werth erhält. An einer der lothrechten Wände eines Brettchens befestige ich einen Streifen Spiegelglas, so daß derselbe etwa einen halben Zoll über die Oberfläche des Brettchens hervorragt. Es ist vortheilhaft, wenn dieser Glasstreifen seiner Länge nach gleich dick ist, weshalb man am besten thun wird, einen der vorhin erhaltenen Abschnitte dazu zu benutzen. An diese ebene Wand lehne ich die beiden Interferenz-Platten so an, daß die fein geschliffenen Seiten derselben dicht an einander liegen, und eine auf der Oberfläche des Brettchens senkrecht stehende gerade Linie bilden. Um den Interferenz-Platten in dieser Lage einigen Halt zu geben, pflege ich sie durch ein Paar leichte Federchen von Messing gegen die Glaswand andrücken zu lassen. Betrachtet man mit Hülfe einer Lupe das aus einer feinen Spalte hervordringende Licht einer Lampe längs der Vereinigungslinie dieser beiden Interferenz-Platten und in einiger Entfernung von ihnen, wie bei dergleichen Versuchen stets geschieht, so wird man, ohne irgend eine weitere Nachhülfe, die Interferenz Streifen in ihrer ganzen Schönheit vor sich liegen sehen.

Es ist kaum zu erinnern nöthig, daß diese Interfe-

renz-Streifen durch zwei Portionen gebrochenen Lichtes gebildet werden, die in Folge der Art, wie die beiden Interferenz-Platten zubereitet worden, über einander greifen und hier das Interferenz-Phänomen bewirken. Eben deswegen müssen die beiden Seiten der Interferenz-Platten, welche an einander zu liegen bestimmt sind, möglichst eben und fein geschliffen werden; denn wären diese abgerundet, oder hätte man von den Facetten, welche man anfänglich anzuschleifen pflegt, um das Ausbrechen des Glases zu verhüten, noch beträchtlich viel stehen gelassen, so träte derselbe Fall ein, als wenn man zwischen gut geschliffene Platten, z. B. einen Streifen dünnen Papiers einschiebt. Die beiden Platten sind dann durch einen undurchsichtigen Körper von einiger Breite von einander geschieden, und die beiden gebrochenen Lichtportionen greifen deshalb erst in grösserer Entfernung von den Interferenz-Platten in einander über, so daß man erst in einem dieser grösseren Entfernung entsprechenden Abstände die durch beide gebrochene Lichtportionen gebildeten Interferenz-Streifen wird beobachten können. In grösserer Nähe gewahrt man in diesem Falle, anstatt derselben, die gewöhnlichen Beugungsstreifen, die sich aber wegen ihrer grossen Lichtarmuth von jenen auf den ersten Blick leicht unterscheiden lassen. Auch wenn die Platten noch so vorsichtig geschliffen werden, gehen doch in *sehr grosser* Nähe die Interferenz-Streifen in Beugungs-Streifen über, weil doch stets eine feine undurchsichtige Linie zurückbleibt; indessen findet das Gleiche auch bei dem Spiegel-Apparate, nach Fresnel oder Baumgartner eingerichtet, statt. Es ist sogar lehrreich auf solche Weise den grossen Unterschied in der Lichtstärke der auf beiden Wegen entstandenen Streifen durch eine unmittelbare Vergleichung dem Auge fühlbar zu machen, weswegen ich zu diesem Ende zwischen gut geschliffene Plat-

ten einen schmalen Streifen dünnen Papiers zu schieben pflege.

Die Lichtstärke der durch solche Platten gebildeten Interferenz-Streifen ist so groß, daß dieselben eine mikroskopische Vergrößerung vertragen, und am Tage bei hellem Sonnenschein an einer ihrem Selbsterlöschchen nahen Lampe durch eine Lupe hindurch noch deutlich wahrgenommen werden konnten. Die hier beschriebene Vorrichtung bietet aber neben dem Vortheil einer leichten Aufstellung und großer Lichtstärke auch noch alle Bequemlichkeiten in Beziehung auf Abänderung des Versuches dar. — Hat man im Sinne zu zeigen, daß die Interferenz-Streifen in der That nur aus der Vereinigung der beiden Lichtportionen hervorgehen, so braucht man bloß einen Streifen befeuchteten Papiers, oder sonst einen dünnen, undurchsichtigen Körper so auf die eine Platte zu legen, daß die Gränze desselben mit der Verbindungslinie beider Platten zusammenfällt. Man hat dabei in keiner Weise zu befürchten, daß vielleicht unterdessen die Stellung der Platten durch eine kleine Verrückung für den Versuch unbrauchbar geworden seyn möchte, zumal wenn man bei jeder solchen Veränderung die beiden Platten leise gegen einander drückt, damit sie um so sicherer stets dicht bei einander liegen bleiben. — Will man das Ausweichen der Streifen nach derjenigen Seite hin sichtbar machen, auf welcher das Licht eine größere Strecke Glas oder sonst eines durchsichtigen Körpers zu durchlaufen hat, so braucht man bloß, anstatt des Stückchen Papiers, ein Stückchen von dünn geblasenem Glase oder von einem Glimmerblatte auf die vorhin angezeigte Weise über die eine Platte zu legen. Nichts ist jedoch geeigneter darzuthun, wie empfindlich die Streifen in dieser Beziehung sind, als wenn man die Rückwand, an welche sich die Interferenz-Platten anlehnen, mit einem andern Streifen Spie-

gelglas vertauscht, welches seiner Länge nach nicht gleich dick ist; dann wird man nämlich gewahr, daß die durch diese Wand hindurch gesehenen Streifen nicht mehr in die Verlängerung derjenigen fallen, die oberhalb der Wand stehen, obschon hier der Unterschied in der auf beiden Seiten durchlaufenen Glasstrecke nur ein Minimum beträgt. Ist man während der Bereitung der Interferenz-Platten nicht sorgfältig genug bei der Aufsuchung der Richtung der gleichen Glasdicke gewesen, so treten die Streifen schon von selbst immer mehr zur Seite, und bilden Linien, deren Richtung nicht mehr parallel mit der Lichtspalte ist; ja bei bedeutend großer Ungenauigkeit in jener Bestimmung verschwinden sie bald ganz. — Nicht minder einfach läßt sich durch diese Vorrichtung die Abhängigkeit nachweisen, in welcher die Entfernung der Streifen von einander zur Größe des Winkels steht, den die Richtungen der beiden in einander greifenden Lichtportionen mit einander bilden. Man braucht zu diesem Behufe nur über das eine Paar Interferenz-Platten noch ein zweites Paar so zu legen, daß die Verbindungslinien beider Paare genau über einander liegen. Ist dabei das eine Paar höher als das andere, oder stellt man es höher, so giebt der unmittelbare Vergleich derjenigen Streifen, welche bloß durch dieses eine Paar gebildet werden, mit jenen, welche aus der Wirkung beider Paare hervorgehen, recht augenfällig den Unterschied in der Entfernung der auf beiden Wegen gebildeten Streifen zu erkennen.

Sogar für messende Versuche bietet unsere Vorrichtung Erleichterungen dar, die das reflectirte Licht nicht geben kann. Weil jedoch dergleichen Vortheile sich leicht Jedem von selbst darbieten werden, der dieselbe zu Zwecken solcher Art benutzen wollte, so mag es genügen, hier einfach darauf hingedeutet zu haben. Dagegen will ich zum Schlusse noch eines neuen Apparats zur Darstellung der Interferenz-Erscheinungen gedenken,

der schon ganz fertig überall und ohne allen Aufwand zu bekommen ist. Zwar läßt derselbe nicht so viele Veränderungen zu, wie der vorige, und ist deswegen minder instructiv, doch wird ihn Niemand, der bloß im Sinne hat die Interferenz-Streifen mit eigenen Augen und mit Muße zu betrachten, unbefriedigt aus der Hand legen. Ich bin zufällig auf diesen ältesten und einfachsten aller Interferenz-Apparate gestoßen, während ich mich mit dem vorigen beschäftigte. Eines meiner Interferenz-Plattenpaare besaß nämlich die anfangs mich ungemein überraschende Eigenschaft, daß so oft ich mit der Lupe aus der Mitte, wo die erzielten Interferenz-Streifen zu sehen waren, herausging und bis an den äußern Rand der einen Platte kam, hier ganz unerwartet noch eine zweite Reihe von Interferenz-Streifen sich zeigte, die von der vorigen darin verschieden war, daß bei ihr der ungefärbte helle Streifen als äußerster auftrat, welcher bei den andern als mittlerer wahrgenommen wird, und daß an diesen nach innen zu gefärbte helle Streifen mit ihren dunkeln Zwischenräumen in ungleich größerer Anzahl als zuvor sich reiheten; denn ich konnte deren selbst bei der schlechtesten Beleuchtung doch noch immer recht gut neun zählen. Die Erscheinung war übrigens genau derjenigen gleich, welche von Lloyd, als durch reflectirtes und directes Licht erzeugt, beschrieben worden ist. Eine genauere Untersuchung der diese Streifen hervorruufenden Stelle der Glasplatte überzeugte mich bald, daß sie gebildet werden durch zwei Lichtportionen, welche beide durch die Glasplatte hindurchgehen, von welchen aber die eine stärker als die andere vom Rande ab gegen die Mitte der Glasplatte hingelenkt wird, so daß beide in einander greifen, und eben deswegen zur Bildung von Interferenz-Erscheinungen geschickt werden. Diese Bedingungen finden sich erfüllt an jedem Streifen Spiegelglas (dieses mag dick oder dünn, weiß oder farbig seyn), der ausen von einer ganzen Tafel abge-

schnitten worden ist, wie in der Regel diejenigen sind, welche man in Spiegelfabriken als Abfälle ganz leicht bekommen kann, und die sich daran erkennen lassen, daß ihr einer Rand von dem Polirpulver noch roth gefärbt erscheint. Gerade dieser Rand aber liefert, ohne alle weitere Vorbereitung, die zuletzt erwähnte Interferenz-Erscheinung, wie ich wenigstens noch ohne Ausnahme an allen den vielen, die bis jetzt von mir in dieser Hinsicht untersucht worden sind, wahrgenommen habe. Zwar zeigen nicht alle Stellen des erwähnten Randes die Streifen gleich schön, aber man wird doch an jedem solchen Abschnitt, wenn er nicht ganz ungewöhnlich ausgebrochen ist, mehrere Stücke auswählen können, die das Phänomen sehr deutlich geben. Und, woran vielleicht die gänzliche Abwesenheit der Beugung hier Schuld ist, es will mir immer scheinen, als ob die auf diesem Wege erhaltenen Streifen schärfer und reiner sich darböten, als die durch meine Interferenz-Platten, oder durch die Fresnel'schen Spiegel erhaltenen, wofür zum Theil auch schon der Umstand spricht, daß deren so sehr viele, auch im weissen Lichte, sichtbar werden. Unter günstigen Umständen zeigten sich dieselben in so großer Anzahl bei gewöhnlichem Lampenlichte am Tage und im unverfinsterten Zimmer, daß ich ihrer Menge wegen mit dem Zählen derselben nie recht fertig werden konnte, doch sage ich in keinem Falle zu viel, wenn ich die Zahl derselben auf funfzehn setze, was hier, wo nur die Hälfte des ganzen Interferenz-Bildes sichtbar ist, eine ganz ungewöhnlich große Menge ist.

Die Ursache, warum der äussere Rand einer Spiegelplatte solche Interferenz-Erscheinungen hervorzubringen im Stande ist, liegt in der Art, wie solche Platten ihre Politur erhalten. Es rundet sich dabei deren äussere scharfe Kante dergestalt ab, daß das durch diese kurze abgerundete Strecke dringende Licht mehr nach Innen zu geworfen wird, als das durch andere Stellen der Spie-

gelplatte hindurchgegangene Licht; diese beiderlei Licht-antheile greifen daher in einander, und werden dadurch zur Hervorrufung der Interferenz-Erscheinungen geschickt. Dabei schadet die krumme Gestalt der anpolirten Facette so gut wie gar nichts, weil Licht, welches durch merklich ungleich dicke Glasschichten hindurch gegangen ist, nicht mehr zu interferiren vermag. Man würde die gleiche Erscheinung erhalten durch zwei Interferenz-Platten, welche, da wo sie an einander stoßen, einerlei Glasdicke haben, von denen aber die eine von da ab stets dünner würde, die andere dagegen nicht, oder wenigstens nur in geringem Grade. Es würde indessen unendlich viel Mühe verursachen, wollte man an zwei Platten absichtlich diese Bedingungen herstellen, welche das gewöhnliche Polirverfahren an einer einzigen Platte wider Willen zu Stande bringt.

V. *Einiges über einen Versuch des Hrn. A. De la Rive; von P. O. C. Vorsselman de Heer.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser.)

Die Leitungsfähigkeit für Elektrizität wird durch Wärme bei den Metallen vermindert, bei den Flüssigkeiten dagegen erhöht. Obwohl die Sache, nach dem von Hrn. Enschedé darüber Angeführten ¹⁾, noch keineswegs bewiesen ist, so scheint doch diese Meinung von den meisten Naturforschern angenommen zu seyn. A. De la Rive wollte untersuchen, was geschehen würde, wenn der elektrische Strom aus einem Metall in eine Flüssigkeit oder aus dieser in jenes überginge, und beide erwärmt würden. Er nahm eine kleine Säule von vier

¹⁾ *Diss. de calore qui excitatur electricitate, p. 49 etc.*

Paaren; zwei Platinplatten, mit den Polen verbunden, tauchten in ein Glas mit Wasser, ein Galvanometer war in die Kette gebracht, und die Ablenkung betrug 12° . Nun brachte er unter die positive Platte, an der sich das Sauerstoffgas entwickelte, eine starke Alkoholflamme, so daß diese Platte zu Glühen anfang, und der in die Flüssigkeit tauchende Theil durch Mittheilung hinlänglich erwärmt wurde, um diese zum Kochen zu bringen. Es war keine Veränderung in der Ablenkung merkbar. Dasselbe that er mit der negativen Platte; nun stieg die Ablenkung, die Nadel kam auf 30° zu stehen; als er aber die Lampe fortnahm, kehrte sie langsam auf 12° zurück. Mit verdünnter Säure war die Ablenkung 45° ; Erwärmung der positiven Platte bewirkte keine Veränderung, als aber die negative Platte erhitzt wurde, stieg die Ablenkung auf 80° .

Man findet diese Versuche in der *Biblioth. univers. Febr. 1837, p. 388*, aus der sie in die meisten wissenschaftlichen Journale aufgenommen sind ¹⁾. De la Rive schließt daraus: *daß die Wärme keinen Einfluß habe auf den Uebergang des elektrischen Stroms aus einem Metall in eine Flüssigkeit, daß sie aber den Uebergang desselben aus einer Flüssigkeit in ein Metall merkbar befördere.*

Gegen den Versuch habe ich nichts zu sagen, aber die Folgerung ist, glaube ich, unrichtig. Was De la Rive der Wärme, als solcher, zuschreibt, ist nur die Folge der durch's Kochen in der Flüssigkeit hervorgerufenen Bewegung, durch welche die Platten häufiger mit einer frischen Lage der Flüssigkeit in Berührung kommen. Ohne Wärme kann ich dasselbe bewirken, wenn ich die Platten nur ein wenig in der Flüssigkeit erschüttere, oder die letztere in der Nähe einer oder der andern Platte mit einem Glasstab in Bewegung bringe. Hier das Resultat einiger Versuche.

1) Annalen, Bd. XXXXII S. 99.

Ich nahm eine Volta'sche Säule von fünf Paaren, die mit reinem Wasser geladen waren. Zwei Platindrähte tauchten in ein Glas mit destillirtem Wasser; das in die Kette gebrachte Galvanometer zeigte 45° . Allmählig begann die Ablenkung durch die sogenannte Polarisation der Elektroden abzunehmen. Als ich nun den positiven Draht erschütterte, fand keine Veränderung statt; allein den negativen Draht brauchte ich nur zu berühren, um die Ablenkung merklich zu vergrößern, während die Nadel durch fortgesetzte Bewegung der Flüssigkeit ohne viel Mühe auf eine standhafte Ablenkung erhalten werden konnte. Die erste Ablenkung betrug 45° , aber sie war:

nach	Ablenkung.	Ablenkung nach Erschütterung des negativen Drahts.
15 Minut.	34°	40°
30 -	16	38
60 -	4	32

(Erschütterung des positiven Drahts bewirkte keine Veränderung.)

Als die Erschütterung eingestellt wurde, kehrte die Nadel langsam auf die vorige Ablenkung zurück.

Auch bei Kupferdrähten findet dasselbe statt. Hier einer meiner Versuche:

	Ablenkung.	Ablenkung nach Erschütterung des negativen Drahts.
13. Apr. 9 ^h 0'	52°	
10	38	45°
20	34	45
30	32	40
10 ^h 0	25	32
30	15	28

(Erschütterung des positiven Drahts brachte nicht die mindeste Veränderung hervor.)

Die Unterschiede sind weniger stark als beim Platin, wie es sich aus bekannten Gründen erwarten liefs.

Die Bewegung der Flüssigkeit in der Nähe des ne-

gativen Drahts dient zur Entfernung der dahin geführten Bestandtheile, durch welche ein Strom in entgegengesetzter Richtung erregt wird. Die Bewegung thut im Grunde dasselbe, wie eine Vergrößerung der Oberfläche des negativen Drahts ¹⁾). In der That nimmt man einen dritten Metalldraht, bringt diesen in die Flüssigkeit in Verbindung mit dem positiven Draht, so bleibt die Ablenkung dieselbe; so wie man ihn aber an den negativen Draht legt, wird die Intensität des Stroms anscheinlich vermehrt.

Sobald in der Flüssigkeit keine Ueberführung fremder Bestandtheile und folglich keine Polarisation des Drahtes stattfindet, wird auch der genannte Unterschied nicht wahrgenommen; eine Bewegung der Flüssigkeit an einem der Drähte bringt in der Intensität des Stroms keine Veränderung hervor. Wenn De la Rive, statt der Platindrähte und verdünnten Säure, Kupferdrähte und

- 1) In sofern freilich als beide Umstände die Intensität des Stroms erhöhen, sonst aber möchte doch wohl die Ursache ihrer Wirkung eine verschiedene seyn. Die Bewegung der Flüssigkeit wirkt ohne Zweifel verstärkend oder wiederherstellend auf die elektromotorische Kraft (Annal. Bd. XXXXIII S. 461), während die Vergrößerung der Oberfläche das Leitungsvermögen erhöht. Indess bin ich darin mit dem geehrten Hrn. Verfasser einverstanden, daß die Oberfläche des negativen Metalls *caeteris paribus* um so weniger durch Ablagerung fremder Stoffe verändert wird, als sie ausgedehnter ist, und in sofern dürfte also die Größe dieser Oberfläche wesentlich zur längeren Bewahrung der elektromotorischen Kraft beitragen. — Im ersten Moment hat aber die überwiegende Größe der negativen Metallfläche keinen anderen Einfluss als den der Verminderung des Leitungswiderstands, wie dies, glaube ich, aus den von mir in den Annalen, Bd. XXXV S. 407, beschriebenen Versuch genügend hervorgeht.

Uebrigens ist vielleicht durch die vom Hrn. Verfasser gegebene Erklärung des De la Rive'schen Versuchs zugleich erklärt, weshalb Faraday bei Wiederholung dieses Versuchs (Ann. Bd. 48 S. 526) denselben nur zum geringen Theil bestätigt finden konnte; es scheint nämlich nicht, daß der englische Physiker die Flüssigkeit bis zum Kochen oder bis zum beträchtlichen Aufwallen erhitzt habe. P.

und eine Kupferlösung angewandt hätte, würde er nicht zu dem sonderbaren Schluss gelangt seyn, der Wärme einen so geheimnißvollen Einfluß auf die Elektricitätsleitung zuzuschreiben.

An einem einfachen Zink-Kupfer-Element sieht man dasselbe. Als ich die Zinkplatte erschütterte fand keine Veränderung statt; allein durch Bewegung der Kupferplatte ward die Intensität des Stroms merklich größer. Durch die Bewegung ward das übergeführte Zinkoxyd von der Kupferfläche entfernt, und statt des unreinen verzinkten Kupfers bekam ich zur Entladung eine mehr saubere metallische Oberfläche.

Als dießs Zink-Kupfer-Element, nicht in verdünnte Säure, sondern in eine concentrirte Auflösung von *Schwefelkalium* getaucht ward, war der Unterschied umgekehrt; man mußte die Zinkplatte erschüttern, um die Intensität des Stroms zu erhöhen. Gerade aus diesem Grunde erklärt sich die Vortrefflichkeit des Wollaston'schen Trogapparats, in welchem das Zink von einer doppelten Kupferfläche umgeben ist. Bei der neuen constanten Batterie von Daniell muß, nach dieser Ansicht, dieser Vortheil nicht oder nicht in dem Maasse gefunden werden; die Oberfläche des Kupfers braucht zum Maximum der Wirkung nicht größer als die des Zinks zu seyn. Ich bin in diesem Augenblick nicht im Stande, die Richtigkeit dieser Idee zu prüfen.

VI. Ueber die Thermo-Elektricität des Quecksilbers; von Hrn. P. O. C. Vorsselman de Heer.

(Dieser und der folgende Aufsatz, die in holländischer Sprache schon im April und Mai 1838 erschienen, wurden vom Hrn. Verfasser zur Ergänzung und Berichtigung der in die Ann., Bd. XXXXVII S. 602, aus dem *Bullet. des scienc. phys. et nat. en Néerlande* aufgenommenen Notiz übersandt. P.)

Nach dem *L'Institut* vom December 1837, p. 388, das ich dieser Tage empfang, hat Hr. Matteucci der Pariser Academie Folgendes mitgetheilt:

»*Si au lieu de superposer directement les deux fils d'un même metal, placés aux deux extrémités du fil d'un galvanomètre et chauffés inégalement, on les plonge dans du mercure, ou mieux, si on les tient plongés dans ce même metal ou tout autre bain d'alliage métallique, contenu dans deux capsules, réunies par un siphon, dont l'une est chaude, l'autre froide, les anomalies, que le fer a présentées dans les phénomènes thermo-électriques ne s'observent plus. Le cuivre, le platine et le fer donnent alors des courans, qui vont toujours dans le même sens, c'est-à-dire, du froid au chaud dans les fils, qui se touchent. C'est donc à quelque cause d'oxidation ou de surface, qu'est due l'anomalie en question. Le mercure me paraît depourvu de la propriété de développer des courans thermo-électriques*«¹⁾.

Aehnliche Versuche sind zuerst von Nobili angestellt²⁾. Er nahm zwei vollkommen gleiche Drähte desselben Metalls und verband ihre Enden mit einem gu-

1) Vergl. Ann. Bd. XXXXIV S. 629 und Bd. XXXXVII S. 600.

2) *Bibl. univers.* 1828, T. XXXVII p. 118.

ten Galvanometer. Das Ende des einen Drahts wurde erhitzt, wobei er, um eine grössere Masse zur Erwärmung zu bekommen, dießs Ende einige Male knopfförmig aufrollte; darauf wurde dieser Knopf mit dem andern Draht berührt, und nun entstand in der Kette ein augenblicklicher thermo-elektrischer Strom. Gewöhnlich ging der Strom an dem Vereinigungspunkt von dem warmen Draht zum kalten, und so, durch das Galvanometer, von dem kalten zu dem warmen zurück. Beim Eisen, Zink und Antimon fand das Entgegengesetzte statt. Dießs ist die von Nobili wahrgenommene und von Becquerel ¹⁾ bestätigte Anomalie, welche nun von Matteucci für ein allgemeines, für alle Metalle geltendes Gesetz ausgegeben wird.

Allein was hat Matteucci gethan? Statt den warmen und kalten Draht in unmittelbare Berührung zu bringen, macht er die Verbindung durch Quecksilber, und zwar durch Quecksilber in zwei verschiedenen Gefäßen, die durch einen Heber vereinigt sind. Er bringt sonach ein anderes heterogenes Metall in die Kette; und gerade die thermo-elektrische Wirkung des Quecksilbers scheint es zu seyn, aus der das Resultat seiner Versuche erklärt werden muß, obwohl er diese Wirkung, im Widerspruch mit dem bereits durch Seebeck Gefundenen, ausdrücklich läugnet.

Die folgenden Versuche werden dießs beweisen. Ich bediente mich dazu eines vortrefflichen Galvanometers, das Hrn. Kerkhoven gehört und von unseren geschickten Mechanikus Becker verfertigt ist. Die Metalldrähte waren 1 bis 1,5 Millimeter (*Streep*) dick und 1 bis 2 Decimeter (*Palmen*) lang; sie wurden bei jedem Versuch sorgfältig gereinigt, die mit dem Galvanometer verbundenen Enden so gut wie möglich auf die Temperatur des Zimmers gehalten, und alle Versuche auf ver-

1) *Traité*, II, p. 40.

schiedene Weise und mit verschiedenen Drähten vielfach wiederholt.

1) Ich nahm zwei gleiche Kupferdrähte, rollte den einen an einem Ende knopfförmig auf, und erhitze dies mittelst einer Weingeistlampe oder auf andere Weise. Bei Vollziehung des Contacts war die Ablenkung 110° und der Strom ging vom Warmen zum Kalten am Berührungspunkte.

2) Beim Platin ging der Strom auch vom Warmen zum Kalten, beim Zink und beim Eisen aber vom Kalten zum Warmen. Wismuth und Antimon gaben abweichende Resultate, worüber sogleich mehr.

3) Beim Silber fand ich beständig einen Strom vom Kalten zum Warmen; dies Metall muß also in dieselbe Klasse mit Zink und Eisen gestellt werden. Ich bekam dies Resultat sowohl mit gewöhnlich im Handel vorkommendem Silberdraht als mit Draht von eigends zu diesen Versuchen gereinigtem Silber.

4) Statt die Metalle unmittelbar in Berührung zu bringen, machte ich nun die Verbindung mit einem Quecksilbertropfen, in einem Näpfchen *e* (Fig. 14 Taf. I); *a* und *b* waren die Enden des Galvanometers, *ac* und *bd* die beiden Drähte, *c* wurde in Quecksilber getaucht, *d* ebenfalls, aber nachdem es erhitzt worden. Wenn die Quecksilbermasse nicht zu groß war, bekam ich dieselben Resultate wie in (1), (2) und (3).

5) Wenn ich das Quecksilber *e* erhitze, erst *c* und dann *d* eintauchte, bekam ich anomale Wirkungen, die noch den Gegenstand besonderer Versuche ausmachen.

6) Nun machte ich in einem Stück Holz eine Rinne von 1 Decimeter Länge und ein Paar Millimeter Breite, und füllte sie mit Quecksilber. Ich erhielt dadurch einen Quecksilberdraht *ef* (Fig. 15 Taf. I), der an den Enden mit den beiden homogenen Metalldrähten *ac*, *bd* verbunden ward. Als ich nun den Draht *d* erhitze und

darauf in das Quecksilber brachte, bekam ich einen starken Strom von *c* nach *d* und *b*, also scheinbar vom Kalten zum Warmen; allein in der That durch den Erwärmungspunkt vom Quecksilber zum Platin, Kupfer, Zink, Silber, Eisen, Antimon.

7) Dasselbe Resultat erhielt ich, als die Enden des Quecksilberdrahts *e* und *f* durch Einbringung einer glühenden Nadel erwärmt wurden,

8) Nahm ich dagegen für *ac*, *bd* zwei Wismuthstäbchen, erhitze den einen bei *d* und tauchte ihn darauf in das Quecksilber, so bekam ich einen sehr starken Strom von *d* nach *c*, also, nach Matteucci, vom Warmen zum Kalten, in der That aber durch den Erwärmungspunkt vom Wismuth zum Quecksilber. Will nun Hr. M. sich gleich bleiben, so müßte er sagen, bei allen Metallen gehe der thermo-elektrische Strom vom Kalten zum Warmen, mit Ausnahme des Wismuths, wo er die umgekehrte Richtung habe. Es ist dann nichts weiter gethan, als die Anomalie vom Eisen auf das Wismuth übertragen. Aber es leidet, dünkt mich, keinen Zweifel, daß diese Erfahrungen nur auf die thermo-elektrische Eigenschaft des Quecksilbers hinweisen, das weniger negativ ist als Wismuth, aber stärker negativ als die übrigen Metalle, so daß wir die Ordnung haben: Wismuth, Quecksilber, Platin, Kupfer, Zink, Silber, Eisen, Antimon.

9) Die Richtigkeit dieser Folgerung wird noch deutlicher, als ich für *ac*, *bd* zwei verschiedene Metalle nahm, z. B. *ac* Kupfer, *bd* Platin. Als ich *d* erhitze und in das Quecksilber tauchte, ging der Strom von *c* nach *d*, also, wenn man mit Matteucci den Quecksilberdraht als indifferent betrachtet, vom Kupfer zum Platin, im Widerspruch mit den Erfahrungen aller Naturforscher. In der That ist hier das den Strom hervorbringende thermo-elektrische Element Quecksilber-Platin; dieß er-

giebt sich auch schon aus der Art des Stromes, der in §. 6 bis 9 geraume Zeit anhält, in §. 1 bis 5 aber nur ein augenblicklicher ist.

Wenn übrigens Matteucci sagt, er erhalte *avec tout autre bain d'alliage métallique* dasselbe Resultat, so liegt dies wahrscheinlich darin, daß er Wismuth-Legirungen gebrauchte, die nach den Versuchen Seebeck's (Pogg. Annalen, 1826, I, S. 148) stark negativ sind, und folglich eben so wie Quecksilber wirken müssen.

10) Ich sagte, daß Stäbe von Wismuth und Antimon anomale Wirkungen zeigten. Anfangs hatte ich viel Mühe den Widerspruch meiner Resultate mit denen von Nobili und Anderen zu erklären; endlich glaube ich, nach vielfältigen Versuchen die Ursache desselben aufgefunden zu haben.

Nimmt man zwei Stäbchen, beide von Wismuth oder von Antimon, erwärmt den einen *ac* und berührt ihn dann mit dem andern *bd*, so entsteht ein elektrischer Strom, dessen Richtung vom Temperatur-Unterschied abhängt. Bleibt dieser Unterschied innerhalb gewisser Gränzen, so geht der Strom beim Wismuth vom Kalten zum Warmen, beim Antimon vom Warmen zum Kalten; sobald man aber den einen Stab stärker erhitzt, wird die Richtung des Stroms bei beiden umgekehrt. Vor allem beim Antimon ist es mir mehrmals geglückt, diese Umkehrung des Stroms am Galvanometer zu beobachten. Bei starker Erhitzung bekam ich erst einen Strom vom Kalten zum Warmen, wie auch Nobili gefunden; als ich nun den Contact unterbrach, den Stab etwas in der Luft erkalten liefs und dann wieder vereinigte, kehrte sich die Nadel um und wich in entgegengesetzter Richtung ab. Ich vermuthe demnach, daß Nobili seine Versuche nur bei höherer Temperatur angestellt hat.

Wir finden also hier bei einem und demselben Metall, was bereits längst durch Becquerel bei einer Kette aus zwei Metallen: Kupfer-Eisen, Silber-Zink, Gold-

Zink gefunden ist, und auch unter andern bei einer Kette aus Silber-Eisen stattfindet, nämlich eine Umkehrung des Stroms, wenn der Temperatur-Unterschied gewisse Gränzen übersteigt. Man muß indess dafür sorgen, daß die Stäbchen eine saubere metallische Oberfläche haben, sonst bekommt man wohl anomale Wirkungen, die vielleicht von Oxydation abhängen. Ich hoffe noch ferner einige Versuche über diesen Gegenstand anzustellen; allein es sind vor Allem die Untersuchungen und Betrachtungen anderer Naturforscher, von welchen ich einiges Licht in dieser Sache erwarte.

Für jetzt war es nur meine Absicht, die thermoelektrische Eigenschaft des Quecksilbers gegen Hrn. Matteucci zu rechtfertigen und das Bestehen einer Anomalie zu vertheidigen, die vielleicht bald als die nothwendige Folge einer allgemeineren Ursache erkannt werden wird.

VII. *Noch Einiges über die Thermo-Elektricität des Quecksilbers; von P. O. C. Vorrsselman de Heer.*

Die in dem *Letterbode* vom 27. Apr. 1838 beschriebenen Versuche sind, glaube ich, genügend zum Erweise der Thermo-Elektricität des Quecksilbers, die von Hrn. Matteucci geläugnet wird. Seitdem habe ich in der *Bibl. univers. Nov. 1837, p. 211*, einen ausführlichen, Bericht von den Versuchen des italienischen Naturforschers gefunden, und dieß legt mir die Verpflichtung auf, noch einmal auf den Gegenstand zurückzukommen.

M. legt viel Gewicht auf folgenden Versuch. Wenn man das Quecksilber in dem Näpfchen *e* (Fig. 14 Taf. I) erhitzt, und die beiden Kupferdrähte *ac* und *bd*, die

mit dem Galvanometer verbunden sind, einer nach dem andern in das so erwärmte Quecksilber taucht, z. B. erst bd und dann ac , so geht der Strom von ac nach bd , von dem zuletzt nach dem zuerst eingetauchten Draht, und demnach, sagt M., vom kalten zum warmen Kupfer.

Ich hatte bei meinen Versuchen unter §. 5 diese Abweichung bemerkt, und sie als eine anomale Wirkung betrachtet; bei weiterem Nachdenken fand ich indess gerade hierin einen neuen Beweis für den Satz, den Hr. M. läugnet. In der That, was geschieht bei diesem Versuch? der Kupferdraht bd wird in warmes Quecksilber getaucht; es geht sonach positive Elektricität von dem Quecksilber zum Kupfer, und sobald nun die Kette durch Einbringung des zweiten Kupferdrahts geschlossen wird, muß ein Strom von e nach db , d. h. scheinbar vom kalten zum warmen Kupfer gehen geht aber in Wahrheit am Erwärmungspunkt vom Quecksilber zum Kupfer. Der Strom ist nur ein augenblicklicher, weil bald die Wirkungen an den Enden c und d einander gleich werden und folglich aufheben.

Macht man den Versuch ganz auf dieselbe Weise mit zwei Wismuthstäbchen, dann geht der Strom umgekehrt, von dem zuerst nach dem zuletzt eingetauchten Stäbchen, vom Wismuth zum Quecksilber.

Die Richtigkeit dieser Erklärung wird durch folgenden Versuch außer Zweifel gesetzt. Als der Draht bd in das warme Quecksilber tauchte, berührte ich mit dem andern Draht ac , nicht das Quecksilber, sondern den Kupferdraht bd selbst; der Strom ging dann von bd nach ac , d. h. vom warmen zum kalten Kupfer. Hier ist die von Matteucci vorausgesetzte *cause d'oxidation ou de surface* ganz vermieden.

Aus der angeführten Nachricht sehe ich, daß M. sich vergebens bemüht hat, durch Berührung von kaltem mit warmem Quecksilber, ohne Dazwischenkunft eines fremden Metalls, einen thermo-elektrischen Strom zu er-

halten. Er scheint indess der Tauglichkeit seines Galvanometers nicht ganz zu trauen, indem er sagt: *«quoique le fil du galvanometre fut peutêtre un peu long, je doute pourtant que sur le mercure il y ait developpement des courants thermo-électriques.»*

In der That war der Draht seines Galvanometers zu lang und die Nadel nicht empfindlich genug. Mit dem vortrefflichen Instrument, dessen Gebrauch ich der Güte des Hrn. Kerkhoven verdanke, kann ich diesen thermo-elektrischen Strom deutlich beobachten. Dazu habe ich mich folgender Einrichtung bedient.

In ein Brett ist eine Rinne von 1 bis 2 Decimeter Länge gemacht, und in der Mitte desselben bei *A* (Fig. 16 Taf. I) ein rundes Loch von ein Paar Zoll im Durchmesser, das von unten mit einer eisernen oder gläsernen Platte verschlossen wird. Hierunter stellte ich eine Lampe, um das Quecksilber, womit das Näpfchen *A* und die Rinne gefüllt ist, in's Kochen zu bringen; *a*, *b* sind Drähte, die zum Galvanometer gehen. Durch ein Stückchen Holz oder Papier, oder auf sonst eine Weise kann ich das Quecksilber rechts und links von *A* von einander trennen. Nun wird *A* erhitzt, und dann, durch Wegnahme der Scheidewand, das kalte Quecksilber mit dem warmen in Berührung gebracht; stets nahm ich dann einen Strom gewahr, der am Berührungspunkt vom Warmen zum Kalten geht. Die Ablenkung ist zwar nicht groß, beträgt nicht mehr als 6° bis 10° ; allein ihr Daseyn ist unzweifelhaft. Hier ist der störende Einfluss aller fremdartigen Körper vermieden. Das Quecksilber besitzt also nicht bloß das Vermögen, in Verbindung mit andern Metallen einen thermo-elektrischen Strom zu erregen, sondern kann auch, wie die übrigen Metalle, für sich allein, bloß durch ungleiche Erwärmung, elektrisch werden.

Das Quecksilber muß als solches in dieselbe Reihe mit Platin und Kupfer gestellt werden; der Strom geht

an dem Vereinigungspunkt vom Warmen zum Kalten, während er beim Eisen, Zink, Silber die Richtung vom Kalten zum Warmen hat. Inzwischen habe ich auch gesehen, daß die Richtung, wenigstens bei einigen Metallen, mit dem Temperatur-Unterschied veränderlich ist. Daß hier nirgends Anomalie bestehe, dürfte ich nicht behaupten, aber vor allem möchte ich fragen, warum die eine Richtung mehr als die andere für normal oder anomal angesehen werden müsse? Viel eher glaube ich, daß alle diese Verschiedenheiten aus Einer allgemeinen Ursache erklärt werden können. Wenn man einst mit hinlänglicher Genauigkeit die Temperatur bestimmt haben wird, bei der der Strom, sey es in einer Kette von zwei Metallen, sey es in einem einzigen Metall, seine Richtung ändert, dann wird ein großer Schritt gethan seyn in der Kenntniß dieser noch immer so geheimnißvollen Kraft.

VIII. *Volta'sche Entladung.*

Eine Volta'sche Säule selbst von 300 Plattenpaaren hat keine merkliche Schlagweite, wenn nicht die Polardrähte zuvor in Contact gebracht worden sind. Ist dieß aber einmal geschehen, so geht die Entladung, bei allmäliger Auseinanderrückung der Drähte, auch durch eine beträchtliche Luftstrecke. — Wenn man die Polardrähte einer Volta'schen Batterie in einem kleinen Abstand von einander befestigt und nun durch den Zwischenraum eine Leidner Flasche entladet, so findet hernach ebenfalls die Volta'sche Entladung statt, und fährt fort, wie wenn die Drähte zuvor einander berührt hätten. Diese Thatsache, sagt Herr Sturgeon in den *Ann. of Electr. Vol. III p. 507*, rührt, glaube ich, von Sir J. Herschel her.

**IX. Ueber die Einwirkung des Chlorätherins auf
Schwefelkalium;
von Carl Löwig und Salomon Weidmann.**

1) Verhalten des Chlorätherins zu Einfach-Schwefelkalium.

Wird eine weingeistige Lösung von reinem Einfach-Schwefelkalium bei vollkommen abgehaltener Luft mit Chlorätherin zusammengebracht, so färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit hellroth, ohne daß sich, auch nach mehreren Wochen, ein Niederschlag bildet. Es scheint sich hierbei ein eigenthümliches Salz, wahrscheinlich ein Schwefelsalz, bestehend aus $C_2H_4S + KS$ zu bilden, welches aber kaum von überschüssigem Schwefelkalium und Chlorkalium getrennt werden kann. Wird der Weingeist abdestillirt, so bleibt ein braunes zerfließliches Salz zurück, welches einen höchst unangenehmen, faulenden, Thierstoffen ähnlichen Geruch verbreitet. Beim Erhitzen schwärzt es sich und giebt flüchtige Producte, welche denselben Geruch besitzen, der sich beim Erhitzen des früher beschriebenen Schwefelätherins ¹⁾ entwickelt. Läßt man die wäsrige Auflösung dieses Salzgemenges einige Zeit an der Luft stehen, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der schon in einer wenig erhöhten Temperatur zusammenbackt; er scheint ein Gemenge von Schwefel mit einer organischen Schwefelverbindung zu seyn. Wird die Salzlösung mit einer Säure übersättigt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und es fällt ein gelblicher Körper zu Boden, der unter der Siedhitze des Wassers zu einem braunen öligen Harze zusammenschmilzt, welches ein Gemenge von Schwefel mit einer organischen Schwefelverbindung ist; die Flüssigkeit

1) Annal. Bd. XXXXVI S. 84.

sigkeit nimmt zugleich einen höchst unangenehmen, dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch an, der besonders beim Erwärmen der Flüssigkeit hervortritt. Dieser Geruch rührt von einer flüchtigen Schwefelverbindung her, welche bei der Untersuchung der Einwirkung des Chlorätherins auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium beschrieben wird.

Läßt man eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Chloätherin an der Luft stehen, so bildet sich nach und nach ein weißer Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich nicht so stark, wie bei Abschluß der Luft. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der Niederschlag ist nicht immer von ganz gleicher Beschaffenheit, er ist je nach der Menge von Luft und der längeren oder kürzeren Einwirkung derselben verschieden. Gewöhnlich ist der Niederschlag ein blendend weißes Pulver, welches noch leichter ist als das früher unter dem Namen Vierfach-Schwefelätherin beschriebene, und demselben sonst in allen übrigen Eigenschaften gleicht; bei der trocknen Destillation liefert es ähnliche Producte. Einmal wurde der Niederschlag von einer gelblichen Farbe erhalten, dieser backte schon bei gelinder Wärme zusammen. Läßt man die Luft bei der Bildung dieses Körpers anfänglich nicht in gehöriger Menge einwirken, so bildet sich viel von dem erwähnten Salze, und dann kann die weiße Substanz nicht mehr rein erhalten werden.

Es folgen hier die Analysen von zwei zu verschiedenen Malen bereiteten Quantitäten des weißen Pulvers.

I. Analyse der ersten Portion.

1) 0,168 Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

Kohlensäure	0,221	=	Kohlenstoff	0,0611
Wasser	0,088	=	Wasserstoff	0,0098.

2) 0,272 gaben:

Kohlensäure 0,354 = Kohlenstoff 0,0979

Wasser 0,155 = Wasserstoff 0,0172.

In 100 Theilen fanden sich also :

	1.	2.
Kohlenstoff	36,37	35,99
Wasserstoff	5,83	6,32.

3) 0,255 Substanz, mit Salpeter und kohlensaurem Kali in einer Verbrennungsröhre behandelt, gaben 1,075 schwefelsauren Baryt = 0,1483 oder 58,16 Proc. Schwefel.

II. Analyse einer anderen Portion.

1) 0,280 Substanz gaben :

Kohlensäure 0,404 = Kohlenstoff 0,1117

Wasser 0,165 = Wasserstoff 0,0183.

2) 0,252 gaben :

Kohlensäure 0,350 = Kohlenstoff 0,0968

Wasser 0,151 = Wasserstoff 0,0168.

In 100 Theilen ergaben sich also :

	1.	2.
Kohlenstoff	39,89	38,61
Wasserstoff	6,54	6,66.

3) 0,303 gaben 1,165 schwefelsauren Baryt = 0,1607 oder 53,04 Proc. Schwefel.

Diese Analysen zeigen, dafs, wenn eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium unter dem Zutritte der Luft auf Chlorätherin wirkt, eine Substanz von der Zusammensetzung C_2H_4S gebildet wird, welche aber, nach den schon oben berührten Umständen, oft mit kleinen Mengen von anderen Substanzen (Schwefel und $C_2H_4S_2$) verunreinigt seyn kann.

	Erste Portion.		Zweite Portion.			Berechnet.	
	1.	2.	1.	2.			
Kohlenstoff	36,37	35,99	39,89	38,61	C_2	152,87	40,33
Wasserstoff	5,83	6,32	6,54	6,66	H_4	24,96	6,58
Schwefel	58,16	58,16	53,04	53,04	S	201,16	53,09
	100,36	100,47	99,47	98,31		378,99	100,00.

Aus der Vergleichung der verschiedenen Schwefelverbindungen, welche das Aetherin bilden kann, geht hervor, daß sein Atomgewicht nur halb so groß angenommen werden muß, als es früher der Fall war, nämlich C_2H_4 . Die so eben beschriebene Verbindung ist dann Einfach-Schwefelätherin $C_2H_4 + S$, und die früher als Vierfach-Schwefelätherin beschriebene ist Zweifach-Schwefelätherin $C_2H_4 + S_2$.

2) Verhalten des Chlorätherins zu Dreifach-Schwefelkalium

Eine weingeistige Lösung von Dreifach-Schwefelkalium und Chlorätherin geben bei abgehaltener Luft einen gelblichen Niederschlag, welcher sich nach und nach zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt, ähnlich geronnenem Eiweiß. Die darüberstehende Flüssigkeit färbt sich röthlich und scheint von demselben Salze zu enthalten, das bei der Einwirkung des Chlorätherins auf Einfach-Schwefelkalium entsteht. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Wasserbade getrocknet. Er wird hiebei etwas weich, sintert zusammen, färbt sich dunkler gelb, nimmt einen Glanz an, und wird elastisch, wie Kautschuck. Beim Erwärmen verbreitet er einen sehr stechenden, die Augen reizenden Geruch. Er kann über 100° geschmolzen werden, sein Schmelzpunkt und die Temperatur, bei der er sich zersetzt, liegen aber sehr nahe; er liefert bei der Zersetzung ähnliche Producte, wie die vorhin beschriebene Verbindung.

1) 0,335 dieser Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

Kohlensäure	0,156	= Kohlenstoff	0,0431
Wasser	0,067	= Wasserstoff	0,0074.

2) 0,328 gaben:

Kohlensäure	0,143	= Kohlenstoff	0,0395
Wasser	0,075	= Wasserstoff	0,0083.

3) 0,294 mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben:

Kohlensäure 0,130 = Kohlenstoff 0,0359
 Wasser 0,060 = Wasserstoff 0,0067.

In 100 Theilen sind also :

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	12,57	12,04	12,21
Wasserstoff	2,21	2,53	2,28.

Die Bestimmung des Schwefels in dieser Verbindung kann kaum mit kohlenisaurem Kali und Salpeter in einer Verbrennungsröhre vorgenommen werden, weil beim Abbrennen von ganzen Stückchen der Verbindung die Masse gewöhnlich aus der Röhre herausgeworfen wird. Sie wurde in einer Röhre durch glühenden Kalk zersetzt, und dann wurde in diesem der Schwefel bestimmt.

4) 0,242 Substanz gaben 0,127 schwefelsauren Kalk = 0,0301 Schwefel, und 1,280 schwefelsauren Baryt = 0,1766 Schwefel, also im Ganzen 0,2067 oder 85,41 Proc. Schwefel.

100 Theile dieser Verbindung enthalten demnach:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	12,57	12,04	12,21
Wasserstoff	2,21	2,53	2,28
Schwefel	85,41	85,41	85,41
	<hr/> 100,19	<hr/> 99,98	<hr/> 99,90.

Dies entspricht der Formel $C_2H_4S_5$; diese Verbindung ist also Fünffach-Schwefelätherin.

	Berechnet.	
2 At. Kohlenstoff	152,87	12,90
4 - Wasserstoff	24,96	2,11
5 - Schwefel	1005,82	84,99
	<hr/> 1183,65	<hr/> 100,00.

Bei der Einwirkung des Chlorätherins auf Dreifach-Schwefelkalium sollte der gewöhnlichen Voraussetzung nach eine Verbindung von 1 Atom Aetherin (C_2H_4)

mit 3 Atomen Schwefel entstehen. Es scheinen aber zwei Atome Dreifach-Schwefelkalium bei der Einwirkung des Chlorätherins sich in Einfach- und Fünffach-Schwefelkalium zu zerlegen. Das Einfach-Schwefelkalium giebt dann ohne Zweifel Veranlassung zur Bildung der rothen Flüssigkeit, indem sich $C_2H_4S + KS$ bildete. Es wäre wohl möglich, daß das Dreifach-Schwefelkalium ebenfalls ein Salz darstellt, bestehend aus $KS + KS_3$.

3) Verhalten des Chlorätherins zu Fünffach-Schwefelkalium.

Chlorätherin giebt, bei abgehaltener Luft, mit einer weingeistigen Lösung von Fünffach-Schwefelkalium nach einiger Zeit denselben Niederschlag, wie mit Dreifach-Schwefelkalium; die darüberstehende Flüssigkeit färbt sich aber nicht roth, sondern wird farblos, wenn das Fünffach-Schwefelkalium nicht im Ueberschuß vorhanden war, welches sonst die Flüssigkeit gelb färbt. Die Identität des so erhaltenen Stoffes mit dem aus Dreifach-Schwefelkalium erhaltenen, dem er in allen äußeren Eigenschaften gleicht, wurde durch die Analyse bestätigt.

1) 0,267 Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben:

Kohlensäure 0,123 = Kohlenstoff 0,0340

Wasser 0,051 = Wasserstoff 0,0057.

2) 0,492 mit Kupferoxyd verbrannt, das Ende der Verbrennungsröhre enthielt etwas chlorsaures Kali, gaben:

Kohlensäure 0,232 = Kohlenstoff 0,0641

Wasser 0,098 = Wasserstoff 0,0109.

In 100 Theilen sind also:

	1.	2.
Kohlenstoff	12,73	13,03
Wasserstoff	2,14	2,22.

3) 0,361 Substanz in einer Röhre über glühenden Kalk und Salpeter geleitet, gaben 0,120 schwefelsauren Kalk = 0,0289 Schwefel und 2,010 schwefelsauren Baryt

ryt = 0,2773 Schwefel, also im Ganzen 0,3062 oder 84,82 Proc. Schwefel.

100 Theile dieser Substanz enthalten demnach:

	1.	2.
Kohlenstoff	12,73	13,03
Wasserstoff	2,14	2,22
Schwefel	84,82	84,82
	<hr/> 99,69	<hr/> 100,07.

Rauchende Salpetersäure löst das Fünffach-Schwefelätherin unter Entwicklung von salpetriger Säure und Stickoxydgas auf. Verdünnte Salpetersäure wirkt langsamer, es bleibt, auch nachdem die Einwirkung durch Wärme unterstützt worden ist, ein Skelett von Schwefel zurück, welches nur schwierig vollständig aufgelöst werden kann. Die Lösung enthält Schwefelsäure und Sulfätherinschwefelsäure, dieselbe Säure, welche durch Oxydation des Doppelt-Schwefelätherins mit Salpetersäure entsteht, wie folgende Analysen zeigen.

0,254 sulfätherinschwefelsaurer Baryt, welcher aus Fünffach-Schwefelätherin auf dieselbe Weise dargestellt wurde, wie aus Doppelt-Schwefelätherin, gaben:

1) 0,160 schwefelsauren Baryt = 0,105 oder 41,34 Proc. Baryt.

2) 0,230 schwefelsauren Baryt

0,230 + 0,160 = 0,390 schwefelsauren Baryt = 0,0538, oder 21,18 Proc. Schwefel.

Sulfätherinschwefelsaurer Baryt:



enthält in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff		6,52
Wasserstoff		1,59
Sauerstoff		29,77
Schwefel	21,18	21,41
Baryt	41,34	40,71
		<hr/> 100,00.

Von Kalilösung wird das Fünffach-Schwefelätherin, selbst nach längerem Kochen, nicht angegriffen. Es wird keine Spur Schwefel aufgelöst.

Die verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Aetherin sind in Chlorätherin und in einem Gemenge von Weingeist mit Chlorätherin etwas löslich.

4) Verhalten des Doppelt-Schwefelätherins zu Chlor und Brom.

Trocknes Chlorgas färbt das Doppelt-Schwefelätherin anfangs grünlich, bei längerer Einwirkung schmilzt es zu einer dunkel grünen Flüssigkeit, welche zuletzt schwarz und dick wird; zugleich bildet sich Salzsäure und Chlorschwefel, welcher abdestillirt werden kann.

Chlorwasser wirkt nur sehr langsam auf Doppelt-Schwefelätherin ein, es wird nämlich ein Theil desselben in eine in Wasser lösliche Substanz verwandelt. Die vollständige Auflösung desselben konnte aber auch nach Monate langer Einwirkung des Chlorwassers nicht erreicht werden. Wird die so erhaltene Lösung, welche Salzsäure enthält, zur Entfernung derselben im Wasserbade eingedampft und nach vollständiger Entfernung derselben der Rückstand wieder mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man ein leichtlösliches Barytsalz, welches eine schwefelhaltige organische Säure enthält; es wurde nicht weiter untersucht.

Trocknes Brom verwandelt das Doppelt-Schwefelätherin in eine dunkelgrüne Flüssigkeit, zugleich bilden

sich Bromwasserstoffsäure und Bromschwefel. Das vollständig mit Brom zersetzte Schwefelätherin giebt bei der Behandlung mit einer Kalilösung, nachdem der Bromschwefel grösstentheils abdestillirt ist, eine ölige flüchtige Flüssigkeit, welche einen unangenehmen süßlichen Geruch besitzt. Durch Behandlung mit Kali ist sie aber kaum rein zu erhalten, da der Schwefel, welcher durch Zersetzung des Bromschwefels entsteht, von derselben aufgelöst wird, und dann durch Kali nicht vollständig gelöst werden kann. Brom scheint diesen Körper, auch unter Mitwirkung von Wasser, nicht weiter zu zersetzen, wodurch er wahrscheinlich von Schwefel gereinigt werden kann.

5) Verhalten des Chlorätherins zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium.

Wird eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bei abgehaltener Luft mit Chlorätherin zusammengebracht, so bildet sich bald eine grosse Menge Krystalle von Chlorkalium; sonst wird nichts abgeschieden, die Flüssigkeit bleibt farblos und nimmt einen höchst unangenehmen Geruch an. Bei der Destillation derselben entweicht etwas Schwefelwasserstoff, und es destillirt eine weingeistige Flüssigkeit, welche eine sehr flüchtige Schwefelverbindung aufgelöst enthält, welche, nachdem der Schwefelwasserstoff durch ein wenig essigsaures Bleioxyd entfernt worden ist, einen sehr unangenehmen, dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch besitzt. Diese weingeistige Lösung giebt, nach dem Verdünnen mit Wasser, in Eisenoxydsalzen einen grünen, in Kupferoxydsalzen einen blauen, in Bleioxydsalzen einen schwefelgelben Niederschlag, welcher aber nach einiger Zeit weiss wird. Silbersalze werden gelb, Sublimat weiss, Chlorgold und Chlorplatin gelb niedergeschlagen. Wasser scheidet aus der weingeistigen Lösung nichts aus, an der Luft wird sie nach einiger Zeit milchig.

Die Bleiverbindung dieses Körpers gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,333 mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

Kohlensäure 0,105 = Kohlenstoff 0,0290

Wasser 0,051 = Wasserstoff 0,0057.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 8,71

Wasserstoff 1,71

2) 0,293 gaben nach dem Glühen mit kohlensaurem Kali und Salpeter:

a) 0,213 schwefelsaures Bleioxyd = 0,1455 Blei und 0,0226 Schwefel.

b) 0,295 schwefelsauren Baryt = 0,0407 Schwefel.

c) 0,079 schwefelsaures Bleioxyd = 0,0539 Blei.

0,1455 + 0,0539 = 0,1994 oder 68,05 Proc. Blei

0,0226 + 0,0407 = 0,0633 oder 21,60 Procent Schwefel.

100 Theile dieser Verbindung enthalten demnach:

Kohlenstoff 8,71

Wasserstoff 1,71

Schwefel 21,60

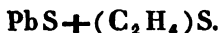
Blei 68,05

100,07

entsprechend:

		Berechnet.
2 At. Kohlenstoff	152,87	8,16
4 - Wasserstoff	24,96	1,33
2 - Schwefel	402,33	21,46
1 - Blei	1294,50	69,04
	<hr/> 1874,66	<hr/> 99,99.

Die rationelle Formel dieser Verbindung ist:



Die flüchtige Verbindung, aus der dies Schwefelsalz gebildet wurde, ist daher $\text{C}_2\text{H}_4\text{S} + \text{H}_2\text{S}$; sie kann

demnach Schwefelwasserstoff - Schwefelätherin genannt werden, und ist eine dem Mercaptan entsprechende Verbindung.

Nachdem die so eben beschriebene Verbindung, der Weingeist und das nicht zersetzte Chlorätherin abdestillirt worden sind, setzt sich im Rückstande eine ölige Flüssigkeit ab, welche beim Erkalten fest wird. Diefes ist dieselbe Substanz, welche früher einmal, bei der Bereitung von Doppelt-Schwefelätherin erhalten worden war ¹⁾. Die damals angegebene Zusammensetzung



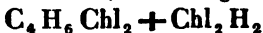
könnte jetzt vielleicht auf die Formel



zurückgeführt werden. Dieser Körper entsteht wahrscheinlich durch den Einfluß der nicht ganz abgehaltenen Luft, welche einen Theil des Wasserstoffs der vorübergehenden Verbindung oxydirt.

Ueberläßt man die weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und Chlorätherin dem Einflusse der Luft, so bildet sich neben Chlorkalium ein weißer flockiger Niederschlag, welcher in gelinder Wärme schmilzt und ein Gemenge des so eben beschriebenen Stoffes mit Doppelt-Schwefelätherin ist.

Diese Untersuchungen zeigen auf das Bestimmteste, daß die Formel des Aetherins $\text{C}_2 \text{H}_4$ und nicht $\text{C}_4 \text{H}_8$ ist. Das Aetherin verhält sich in seinen Verbindungen zum Schwefel ganz wie Kalium. Aus demselben Grunde ist das Chlorätherin nicht, mit Regnault, mit



zu bezeichnen, sondern dasselbe besteht aus $\text{C}_2 \text{H}_4 + \text{Chl}_2$. Die Verbindung $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{Chl}_2$ entsteht durch Zersetzung der ersten, und das Radical $\text{C}_4 \text{H}_6$ ist nicht schon im Chlorätherin enthalten.

1) Annal. Bd. XXXXVI S. 91.

X. *Ueber die Bildung salpetrigsaurer Salze auf directem Wege; von J. Fritzsche.*

(Aus dem *Bullet. scient.* der Petersb. Acad. T. VI p. 183.)

Bei der Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper in dem Apparat des Hrn. Hefs hatte ich beobachtet, daß, sobald sich bei schlecht geleiteter Verbrennung rothe Dämpfe im Apparat erzeugt hatten, die Kalilauge beim Durchstreichen derselben augenblicklich eine gelbliche Färbung annahm; dieß ließ mich eine Bildung von salpetrigsaurem Kali vermuthen, und veranlaßte mich zur Prüfung der bisher gültigen Annahme, daß die salpetrige Säure sich nicht direct mit Basen verbinden könne. Ich ließ die aus rauchender Salpetersäure, durch gelinde Erwärmung sich entwickelnden rothen Dämpfe durch Kalilauge streichen, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte, fällte sie nun mit salpetersaurem Silberoxyd und erhielt so eine sehr bedeutende Menge salpetrigsauren Silberoxyds. Aetznatronlösung gab ein ganz gleiches Resultat. — Ich wiederholte denselben Versuch mit Aetzbarytlösung, dampfte die erhaltene Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne ein und laugte die Salzmasse mit wenig Wasser aus; es blieb salpetersaurer Baryt ungelöst zurück, und aus der Auflösung erhielt ich nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine nicht unbedeutende Menge Krystalle von salpetrigsaurem Baryt. — Statt der salpetrigen Salpetersäure, welche also bei ihrer Berührung mit Basen neben salpetersaurem auch viel salpetrigsaures Salz geliefert hatte, bediente ich mich jetzt noch des salpetrigsauren Gases, welches durch Stärkmehl aus Salpetersäure entwickelt wird, und leitete dasselbe durch sehr fein vertheiltes, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührtes Bleioxyd; dieß verwandelte sich bald in eine weiße Masse, die sich bei längerem Durchströmen des Gases gänzlich in der Flüssigkeit auflöste, und die erhaltene dunkelgelbe Auflösung gab, nach dem Verdampfen bei gelinder Wärme, eine reichliche Ausbeute von salpetersaurem Bleioxyd in seideglänzenden Schuppen. Es hatte sich verhältnißmäßig nur eine geringe Menge salpetersaures Bleioxyd gebildet, und es leidet demnach keinen Zweifel, daß die salpetrige Säure direct mit Basen verbunden werden kann.

XI. Ueber Holzgeist, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsproducte durch Kali und Kalium; von Salomon Weidmann und Eduard Schweizer in Zürich.

Die Versuche über die Einwirkung des Kalis auf den Holzgeist führten uns zu der Vermuthung, daß vielleicht der ölige Körper (Paramethylen), den wir nach einer früheren Abhandlung ¹⁾ bei Zersetzung von Holzätherverbindungen durch Kali erhalten haben, ein weiteres Zersetzungsproduct des Holzgeistes durch Kali sey. Um hierüber in's Klare zu kommen, wählten wir zur Zersetzung den kleesauren Holzäther, auf den wir auch in unserer früheren Arbeit am meisten unser Augenmerk gerichtet hatten, und suchten denselben in möglichster Reinheit darzustellen. Nach der gewöhnlichen Methode erhält man ihn, wie bekannt, immer mit etwas Methol verunreinigt, von dem er nur sehr schwierig zu befreien ist. Wir versuchten daher, ob er sich auf analoge Weise wie der Kleeäther durch Destillation von Kleeensäure mit Holzgeist bilden lasse. Wir destillirten gleiche Theile wasserfreien Holzgeist und Kleeensäure längere Zeit, indem das Uebergehende immer in die Retorte zurückgegossen wurde; endlich gestand das Destillat nach dem Erkalten zu einer vollkommen farblosen krystallinischen Masse, welche alle Eigenschaften des reinen kleesauren Holzäthers besaß. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade so lange im geschmolzenen Zustande erhalten, bis jede Spur von eingemengtem Holzgeist entfernt war. Der auf diese Weise bereitete reine kleeaure Holzäther wurde mit Kalilösung einer Destillation unterworfen, und ein Destillat erhalten, welches etwas milchig war; allein Oeltro-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIII S. 593.

pfen konnten keine bemerkt werden. Die Flüssigkeit wurde durch Rectification über Chlorcalcium entwässert, und ein geistiges Product erhalten, das in zwei Portionen analysirt wurde.

Erste Portion. 0,266 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,350 = Kohlenstoff 0,0968

Wasser 0,307 = Wasserstoff 0,0341.

Zweite Portion. 0,261 gaben:

Kohlensäure 0,427 = Kohlenstoff 0,1181

Wasser 0,292 = Wasserstoff 0,0324.

In 100 Theilen also:

	I.	II.
Kohlenstoff	36,39	45,24
Wasserstoff	12,81	12,41
Sauerstoff	50,80	42,35
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Analysen zeigen deutlich, daß durch die Einwirkung des Kalis auf den kleesauren Holzäther wirklich Holzgeist ausgeschieden wurde, daß sich derselbe aber zum Theil schon durch weitere Einwirkung verändert hatte.

Durch diese Versuche ist also mit Gewißheit dargethan, daß der erwähnte ölige Körper nur ein secundäres Product der Zersetzung durch Kali ist.

Verhalten des Holzgeistes zu Kali.

Eine wäßrige Lösung von Kali verändert den Holzgeist, selbst bei vollständig abgehaltener Luft, sehr schnell. Es bildet sich ein gelblichweißer flockiger Niederschlag, und die darüber stehende Flüssigkeit färbt sich gelb. Dauert die Einwirkung längere Zeit, so sammeln sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit gelbliche Oeltropfen an. Der gelblichweiße Niederschlag verhält sich in den meisten Beziehungen wie ein Harz; er schmilzt in einer

schwach erhöhten Temperatur, und löst sich in starkem Weingeist und Holzgeist auf.

Wird Holzgeist mit einer wässrigen Kalilösung destillirt, so geht im Anfange unveränderter Holzgeist über, später aber wird das Destillat milchig und bedeckt sich mit Oeltropfen. Wird der übergegangene Holzgeist mehrere Male über eine Kalilösung destillirt, so vermehren sich die Oeltropfen. Diese ölige Substanz hat einige Aehnlichkeit mit Methol, und ist ohne Zweifel dieselbe, welche wir bei einer früheren Untersuchung bei der Zersetzung von verschiedenen Holzätherverbindungen mit Kali erhalten haben, wie dieß bereits auseinandergesetzt wurde.

Wasserfreier Holzgeist kann eine große Menge von Kalihydrat auflösen; er färbt sich aber augenblicklich dunkelroth, wenn auch die Luft vollständig abgeschlossen wird, und nach einiger Zeit bildet sich ein gelblicher Niederschlag. Dieser Niederschlag löst sich in Wasser mit Zurücklassung von ein wenig Harz auf, und besteht aus kohlensaurem Kali. Wird die geistige Kalilösung mit Wasser vermischt, so bildet sich eine gelbe Milch, nach einigen Tagen klärt sich die Flüssigkeit, welche noch stark braunroth gefärbt ist, und auf ihrer Oberfläche sammeln sich einige Tropfen von einem braunen Oele. Die von den Oeltropfen getrennte Flüssigkeit giebt bei der Destillation anfangs Holzgeist und später die schon beschriebene milchige Flüssigkeit.

Der Holzgeist unterscheidet sich demnach in seinem Verhalten zu Alkalien bedeutend von dem Weingeiste, welcher von denselben bei Abschlufs der Luft erst nach längerer Zeit und höchst unbedeutend angegriffen wird.

Verhalten des Holzgeistes zu Kalium.

Ueber die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist hat schon früher Hr. Professor Löwig ¹⁾ Versuche an-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 399.

gestellt. Er fand, daß sich hierbei kein Wasserstoffgas entwickelt, wie dies nach seinen ¹⁾, Guerin-Varry's ²⁾ und Liebig's ³⁾ Versuchen beim Weingeiste stattfindet. Ferner scheiden sich, nach seinen Versuchen, beim Vermischen des mit Kalium behandelten Holzgeistes mit Wasser Oele ab, welche viel weniger Wasserstoff enthalten als der Holzgeist.

Zwei Gründe haben uns vorzüglich veranlaßt, diese Versuche zu wiederholen. Wir wünschten nämlich erstens die Stoffe aufzufinden, in welche der Wasserstoff eingegangen seyn mußte, der in den Oelen fehlt, um die Einwirkung des Kalis auf Holzgeist vollständig erklären zu können. Zweitens war zu der Zeit, in welcher Hr. Prof. Löwig seine Versuche anstellte, noch nicht bekannt, daß der rohe Holzgeist, wie er aus den Holzessigfabriken erhalten wird, oft aus zwei und mehreren Stoffen, wie Holzgeist, Xylit, Mesit u. s. w. besteht. Es war daher leicht möglich, daß der zu diesen Versuchen angewandte Holzgeist größtentheils oder ganz Xylit gewesen, eine Vermuthung, welche später Hr. Prof. Löwig selbst äußerte ⁴⁾, indem der verbrauchte Holzgeist mehrmals über Chlorcalcium rectificirt wurde ⁵⁾. Diese Annahme gewinnt noch dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß durch die Einwirkung von Kalium auf Xylit dieselben Oele gebildet werden, welche Hr. Prof. Löwig aus seinem Holzgeist erhielt, wie weiter unten gezeigt werden wird.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 399.

2) Journ. für pract. Chemie, Bd. V S. 267.

3) Annalen der Pharmacie, Bd. XXIII S. 32.

4) Dessen Chemie der organischen Verbindungen, Bd. II S. 182.

5) Wie aus der citirten Abhandlung hervorgeht, war der Holzgeist, welcher durch Kalium zersetzt wurde, so oft über Chlorcalcium rectificirt, bis sich kein Wasserstoffgas mehr bei der Einwirkung des Kaliums entwickelte. Es war daher jedenfalls Xylit.

Wir hielten es deshalb für nothwendig, zuerst den zu diesen Versuchen zu verwendenden Holzgeist durch eine Elementaranalyse auf seine Reinheit zu prüfen, da wir schon mehrere Male Gelegenheit hatten zu bemerken, daß der Holzgeist, nach der von Kane ¹⁾ und uns ²⁾ eingeschlagenen Reinigungsmethode mittelst Chlorcalcium, oft nicht ganz frei von Xylit erhalten wird, wenn man nicht mit großen Mengen operirt und ihn nicht wiederholt mit Chlorcalcium behandelt.

0,265 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,364 = Kohlenstoff 0,1006

Wasser 0,307 = Wasserstoff 0,0341

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	37,98
Wasserstoff	12,87
Sauerstoff	49,15
	<hr/> 100,00.

Dieser Holzgeist war also vollkommen rein. Kalium löste sich darin unter heftigem Kochen und starker Wärmeentwicklung auf, ohne daß er sich färbte. Dabei wird eine bedeutende Menge von Wasserstoffgas entwickelt (eine Kaliumkugel von der Größe einer Erbse entwickelte 6 bis 8 Kubikzoll Gas). Es konnte auf diese Weise eine große Menge von Kalium in dem Holzgeist aufgelöst werden, ohne daß sich etwas ausschied und ohne daß sich derselbe färbte, wenn der Apparat gehörig abgekühlt wurde ³⁾. Nach lange fortgesetzter Einwirkung des Kaliums erlangte das Ganze ein öliges

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XIX S. 164.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIII S. 593.

3) Das Kalium kann als Reagenz auf Holzgeist dienen. Ist derselbe rein, so findet bei gehöriger Vorsicht keine Färbung statt; bei Anwesenheit von Xylit hingegen wird sehr schnell eine dunkle Färbung hervorgebracht.

Ansehen und färbte sich nach und nach braun. Nach dem Erkalten erstarrte das Ganze zu einer krystallinischen Masse, und ehe alles fest geworden war, ließen sich oft mehrere Linien lange farblose Krystalle darin unterscheiden.

Die so behandelte Masse wurde zur Entfernung des nicht zersetzten Holzgeistes erhitzt, zu dessen vollständiger Austreibung eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich war. Nach Entfernung desselben wurde der Rückstand mit Wasser destillirt; er lieferte ein geistiges Destillat, welches in allen Eigenschaften mit Holzgeist übereinkam.

Der Rückstand in der Retorte war eine Auflösung von Kali, welche blofs durch Spuren von anderen Stoffen, Harz u. s. w. verunreinigt war.

Eine andere Menge von mit Kalium behandeltem Holzgeist wurde unter der Luftpumpe abgedampft, und hierbei eine weisse Salzmasse erhalten, welche sich an der Oberfläche etwas braun gefärbt hatte. Die Analyse derselben gab folgende Resultate:

1) 0,420 Substanz gaben 0,358 schwefelsaures Kali
= 0,1936 oder 46,10 Proc. Kali.

2) 0,465 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,265 = Kohlenstoff 0,0733

Wasser 0,260 = Wasserstoff 0,0289.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	15,75
Wasserstoff	6,21:

46,10 Kali halten 5,98 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück.

100 Theile dieser Verbindung enthalten demnach:

Kohlenstoff	21,73
Wasserstoff	6,21
Sauerstoff	25,96
Kali	46,10
	<hr/> 100,00.

Diese Resultate stimmen ziemlich nahe mit der Zusammensetzung $\text{KC}_4\text{H}_{14}\text{O}_8$ überein. Eine genauere Uebereinstimmung ist bei einer durch die Luft so leicht veränderlichen Substanz kaum zu erwarten.

		Berechnet.
4 At. Kohlenstoff	305,74	23,85
14 - Wasserstoff	87,36	6,81
3 - Sauerstoff	300,00	23,37
1 - Kali	589,92	45,97
1 At. der Verbind.	1283,02	100,00.

Diese Verbindung kann demnach betrachtet werden als eine Verbindung von Holzätherkali mit Holzgeist, $\text{KO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$. In einer höheren Temperatur kann der Holzgeist entfernt und das Holzätherkali rein erhalten werden. An der Luft zieht diese Verbindung leicht Feuchtigkeit an und zersetzt sich, indem sowohl das Kali als der Holzäther Wasser aufnehmen und sich in Kalihydrat und in Holzgeist verwandeln.

Die Einwirkung des Kaliums auf den Holzgeist beruht demnach einfach in einer Ersetzung eines Aequivalents Wasserstoff, welches in Gasform entweicht, durch ein Aequivalent Kalium: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{K} = \text{KC}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{H}_2$. Wird der Holzgeist als das Hydrat des Holzäthers angesehen, so zersetzt das Kalium bloß das Hydratwasser, und das gebildete Kali verbindet sich mit dem freigebliebenen Holzäther. Auf diese theoretischen Ansichten werden wir weiter unten zurückkommen.

Wir haben unsere Untersuchung auch auf die Nebenproducte gerichtet, welche bei einer zu lange fortgesetzten Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist gebildet werden. Es hat sich aber gezeigt, daß dieselben im Verhältnisse zu dem angewandten Holzgeist in höchst geringer Menge auftreten. Sie betragen gewöhnlich keine 1 bis 2 Proc. des angewendeten Holzgeistes. Dieselben sind hauptsächlich folgende: Ein indifferentes dunkel-

braunes Harz, welches sich beim Vermischen des mit Kalium behandelten Holzgeistes mit Wasser in geringer Menge ausscheidet; es schmilzt in höherer Temperatur, und ist in Weingeist und Holzgeist löslich. Die von diesem Harze getrennte alkalische Flüssigkeit giebt beim Uebersättigen mit einer Säure eine kleine Menge eines gelblichen flockigen Niederschlags, welcher beim Erwärmen der Flüssigkeit zu einem dunkeln Harze schmilzt; er ist ebenfalls in Weingeist und Holzgeist löslich, und diese Lösungen röthen Lackmus. Dieser Stoff kommt überhaupt in seinen Eigenschaften mit den sauren Harzen überein. Wird zu der Flüssigkeit, aus welcher dieses saure Harz abgeschieden worden ist, Bleizucker und Ammoniak gesetzt, so entsteht ein gelblicher Niederschlag, welcher nach der Zerlegung durch Schwefelwasserstoff eine in Wasser lösliche Säure liefert, welche beim Abdampfen zu einer gelben Masse eintrocknet. Die von dem Bleiniederschlage getrennte Flüssigkeit enthielt noch eine kleine Menge eines gelben Stoffes, welcher nach der Entfernung des Bleis und nach dem Abdampfen mit Weingeist ausgezogen werden kann.

Aus allen diesen Versuchen geht klar hervor, daß Hr. Prof. Löwig keinen Holzgeist, sondern Xylit zu seinen Versuchen angewandt hat.

Holzgeist verhält sich also zu Kalium ganz auf dieselbe Weise wie der Weingeist nach den Versuchen von Liebig ¹⁾ und Löwig ²⁾. Guerin-Varry ³⁾ hat ebenfalls Versuche über die Einwirkung des Kaliums auf Weingeist angestellt mit scheinbar anderen Resultaten als die beiden ersteren Chemiker. Er hat nach hinreichend lange fortgesetzter Einwirkung des Kaliums und Anwendung einer Temperatur von 100° eine Masse er-

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXIII S. 32.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXII S. 399.

3) Journ. für pract. Chemie, Bd. V S. 267.

halten, welche mit Krystallen angefüllt war, die er für Kali hielt. Diese Krystalle sind aber, wie schon Berzelius ¹⁾ bemerkt hat, offenbar das Aetherkali. Nach dem Verdünnen der krystallinischen Masse mit ihrem doppelten Volumen Wasser und mit Sättigung des Kalis durch Kohlensäure erhielt Guerin-Varry beim Destilliren zwei flüchtige Flüssigkeiten, von denen er folgende Beschreibung giebt: Sie sind beide mit Wasser mischbar und farblos, die leichter flüchtige besitzt einen weniger brennenden Geschmack, aber durchdringenderen Geruch als der wasserfreie Alkohol. Sie kocht bei 79° unter einem Drucke von 0^m,758 und ihr specifisches Gewicht ist bei 23°,5 = 0,79952, bei —20° wird sie noch nicht fest. Drei Elementaranalysen derselben, deren Zahlenwerthe aber nicht angegeben sind, führten zu der Formel C₁₁H₈O₆, welche in 100 Theilen folgende Zusammensetzung erfordert:

Kohlenstoff	50,89
Wasserstoff	12,83
Sauerstoff	36,28
	<hr/> 100,00.

Berzelius vermuthet, daß durch die Sättigung mit Kohlensäure Kohlensäureäther entstehen könnte, die vorherige Verdünnung mit Wasser scheint die Bildung desselben aber zu verhindern. Die so eben beschriebene Flüssigkeit ist nichts anderes als Weingeist, welcher durch die Zersetzung des Aetherkalis durch Wasser gebildet worden ist, vielleicht verunreinigt durch eine kleine Menge von Nebenproducten, welche sich bei zu heftiger Einwirkung des Kaliums gebildet haben, woher dann auch der etwas veränderte Geruch und Geschmack derselben herrühren mag. Dies wird jedem einleuchten, welcher die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit mit denen des Weingeistes vergleicht: Sein Koch-

1) Dessen Lehrbuch der Chemie, 3te Aufl. Bd. VIII S. 365.

punkt liegt unter einem Drucke von $0^{\text{m}},76$ bei $78^{\circ},4$ und sein specifisches Gewicht ist bei $20^{\circ} = 0,791$; seine Zusammensetzung ist in 100 Theilen:

Kohlenstoff	52,65
Wasserstoff	12,90
Sauerstoff	34,45
	<hr/>
	100,00.

Die andere schwerer flüchtige Flüssigkeit erhielt Guerin-Varry nur in höchst geringer Menge. Sie scheint ein durch die schon erwähnten Nebenproducte stark verunreinigter Weingeist gewesen zu seyn.

Wir berührten diese Verhältnisse, weil es von Wichtigkeit ist, das analoge Verhalten von Weingeist und Holzgeist zu Kalium fest gestellt zu sehen.

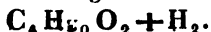
Ueber die innere Zusammensetzung des Holzgeistes und der daraus hervorgehenden Aetherverbindungen sind verschiedene Theorien aufgestellt worden. Nach den jetzt vorhandenen Thatsachen verhält sich der Holzgeist und die daraus hervorgehenden Verbindungen gegen die erste Einwirkung von anderen Stoffen ganz auf die gleiche Weise wie der Weingeist und seine Aetherarten. Beim Holzgeiste geht aber die Einwirkung der Reagentien viel leichter in ein zweites und drittes Stadium über, als dieß beim Weingeist der Fall ist. Man vergleiche zum Beispiel die Einwirkung der Schwefelsäure, und die des Kalis auf Holzgeist und Weingeist.

Da es für die folgenden Betrachtungen von Wichtigkeit ist, die innere Zusammensetzung des Holzgeistes genau festzusetzen, so scheint es uns nothwendig die verschiedenen Theorien, welche über dieselbe gegeben werden können, einer kurzen Kritik zu unterwerfen, denn es kann kaum mehr einer Frage unterliegen, ob diejenige Ansicht, welche man für die Zusammensetzung des Wein-

Weingeists wählt, auch die richtige für die Zusammensetzung des Holzgeists sey.

Ueber die Constitution des Weingeists und des Aethers ist schon viel gesprochen worden, und wir werden uns hier nur auf wenige Bemerkungen beschränken. Ueber die Zusammensetzung des Aethers wurden besonders zwei Ansichten aufgestellt: nach der einen ist er das Hydrat, nach der andern ein Oxyd eines Kohlenwasserstoffs. Die letztere Ansicht ist von verschiedenen Chemikern mit überwiegendem Vortheile gegen die erstere entwickelt worden. Es ist daher auch wohl für die Holzätherverbindungen die Oxydtheorie die richtigste, und wir werden dieselbe im Verlaufe dieser Arbeit festhalten.

Ueber die Constitution des Weingeists haben sich die Chemiker ebenfalls wieder getheilt. Nach der Ansicht der einen ist er das Hydrat des Aethers. Nach einer andern Ansicht, welche von Berzelius aufgestellt wurde, ist das Atomgewicht des Weingeists nur halb so groß, und er ist, dann das Oxyd eines Kohlenwasserstoffs. Eine dritte Ansicht betrachtet den Weingeist als eine Wasserstoffverbindung eines ternären Radicals, als:



Diese Ansicht erstreckt sich auch über die Sauerstoff-säuren-Aether, welche als amidartige Stoffe erscheinen.

Alle diese verschiedenen Ansichten können auch auf den Holzgeist übertragen werden, und sind es auch.

Es entsteht nun die Frage: Ist die Einwirkung des Kaliums auf Weingeist und Holzgeist einer dieser verschiedenen Theorien besonders günstig?

Nach der ersten Ansicht, welche den Weingeist als das Hydrat des Aethers betrachtet, zersetzt das Kalium bloß das Hydratwasser, dessen Wasserstoff in Gasform entweicht, und der frei gewordene Aether verbindet sich mit dem gebildeten Kali.

Nach der zweiten Ansicht, nach welcher der Wein-

geist als ein Oxyd (C_2H_6)O erscheint, kann diese Zersetzung nicht so einfach erklärt werden. Es ist entweder anzunehmen, daß das Kalium anfangs auf eine ähnliche Weise auf den Weingeist wirke, wie starke Säuren, welche denselben in Aether und Wasser zerlegen; indem die Elemente des Weingeistes sich unter dem Einflusse des Kaliums zuerst zu einem Hydrate des Aethers umsetzen und erst dann das Kalium auf das Hydratwasser des so gebildeten hypothetischen Aetherhydrats einwirke, oder daß das Kalium einem Atom Weingeist (C_2H_6)O ein Atom Sauerstoff entziehe, und das freigewordene Radical des Weingeists C_2H_6 sich mit einem andern Atome Weingeist unter Wasserstoffgasentwicklung in Aether verwandle, welcher sich dann mit dem gebildeten Kali verbinde. Diese Erklärungsweisen sind aber viel complicirter als diejenige, welche nach der ersten Ansicht über die Constitution des Weingeists sich ergibt. Es können zwar noch verschiedene andere Erklärungen über diesen Proceß nach der zweiten Ansicht über den Weingeist gegeben werden. Dieselben sind aber gewiß alle noch viel complicirter und unwahrscheinlicher als die schon aufgeführten.

Nach der dritten Ansicht über die Constitution des Weingeists, nach welcher derselbe als die Wasserstoffverbindung eines ternären Radicals $C_4H_{10}O_2 + H_2$ erscheint, ließe sich diese Zersetzung ebenfalls sehr einfach erklären; das Aetherkali wäre hiernach eine Verbindung von Kalium mit dem ternären Radicale $C_4H_{10}O_2$, und das Kalium hätte hier bloß den Wasserstoff vertreten.

Das Verhalten des Kaliums zu Weingeist und Holzgeist spricht demnach nicht zu Gunsten der Ansicht von Berzelius, diese Alkohole als Oxyde zu betrachten; dagegen ist es den beiden andern Ansichten, welche dieselben als Hydrate eines Oxydes und als Wasserstoffverbindungen eines ternären Radicals betrachten, gleich günstig. Die letzte dieser Theorien, welche sich auch

auf die Aetherarten ausdehnt, erklärt alle Erscheinungen, welche bei den beiden Alkoholen und den Aetherarten vorkommen, eben so consequent als diejenige, nach der der Alkohol das Hydrat eines Oxyds ist. Da aber die Oxydhydrattheorie die Erscheinung nach denselben Gesetzen erklärt, welche in der unorganischen Chemie angenommen sind, so ist dieselbe wohl der Theorie einer Wasserstoffverbindung vorzuziehen.

Eine Hauptschwierigkeit, welche gegen die Ansicht, den Alkohol als das Hydrat eines Oxyds zu betrachten, erhoben worden ist, ist das Verhalten desselben gegen wasserfreie Basen, wie Baryt und Kalk, welche sich mit demselben verbinden, und nicht, wie Berzelius für die Richtigkeit dieser Theorie für unerlässlich hält, in höherer Temperatur daraus Aether frei machen, während das Wasser mit der Basis verbunden bleibt. Diese Schwierigkeit hat aber schon Liebig ¹⁾ zu heben gesucht durch die Annahme, der Alkohol werde durch die Basen zerlegt in Wasser, welches sich mit einem Theile Basis verbinde und in Aether, welcher mit einem andern Theile Basis verbunden bleibe. In neuerer Zeit ist eine solche Verbindung von Holzgeist mit Baryt von Dumas und Peligot ²⁾ analysirt worden. Dieselbe besteht nach Denselben aus zwei Atomen Baryt und einem Atom Holzgeist, wenn dessen Atom $=C_2H_6O_2$ gesetzt wird. Diese Verbindung stimmt sehr zu Gunsten der Theorie von Liebig; denn sie läßt sich betrachten als eine Verbindung von einem Atom Barythydrat mit einem Atom Holzäther-Baryt $(Ba+H_2O)+(Ba+C_2H_6O)$. Es wird zwar angegeben, diese Verbindung verliere beim Erhitzen anfangs etwas unzersetzten Holzgeist, was gegen die Annahme von Holzäther-Baryt in dieser Verbindung sprechen würde, jedoch verdient diese Erscheinung eine nä-

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXIII S. 32 und 34.

2) Poggendorff's Annalen, XXXVI S. 97.

here Prüfung. Sollte diese Erklärung auch nicht richtig seyn, so kann die Unfähigkeit des wasserfreien Baryts und Kalks, den Weingeist in Aether und Wasser zu zerlegen, eben so wenig als ein Grund gegen die Existenz des Wassers im Weingeist angesehen werden, als aus der Unmöglichkeit, die zusammengesetzten Aetherarten durch wasserfreien Baryt oder Kalk in Aether und ein Baryt-, oder Kalksalz zu zerlegen, ein Beweis gegen die Ansicht, diese Aetherarten als Verbindungen von Aether mit einer Säure zu betrachten, abgeleitet werden kann. Will man den Weingeist nicht als das Hydrat des Aethers ansehen, so kann man auch die zusammengesetzten Aetherarten nicht als Verbindungen von Aether mit einer Säure betrachten.

Ein anderer Einwand, welcher der Annahme, der Weingeist sey das Hydrat des Aethers, entgegengestellt wurde, sind seine physikalischen Eigenschaften. Es wurde nämlich behauptet, daß, während bei der Verbindung einer Basis mit Wasser ihre physikalischen Eigenschaften weniger verändert werden, als wenn sich dieselbe mit einer Säure verbindet, die Eigenschaften des Aethers im Weingeist viel mehr verschwunden seyen, als in den Verbindungen des Aethers mit Säuren. Betrachtet man aber den Unterschied der äußeren Eigenschaften des Weingeistes von denen des Aethers und der Aetherarten, so findet man, daß er einzig und allein darauf beruht, daß, während der Aether und die Aetherarten sich schwierig in Wasser lösen, der Weingeist in allen Verhältnissen darin löslich ist, was wohl nur durch das Hydratwasser bedingt wird, und nicht als ein Grund gegen die Existenz von Wasser im Weingeist angesehen werden darf ¹⁾).

Man hat ferner gegen die Hydrattheorie angeführt,

- 1) Das Wasser scheint überhaupt die Löslichkeit mehrerer organischen Verbindungen zu bedingen, so ist z. B. das Terpenhinöl in Wasser unlöslich, Terpenhinölhydrat dagegen löslich.

dafs der Aether, der eine so starke Verwandtschaft zu dem Wasser habe, dafs ihm dasselbe durch Baryt nicht entzogen werden könne, in Berührung mit Wasser sich nicht in Weingeist verwandle. Aber auch in dieser Beziehung scheint die Sache ganz einfach zu seyn. Es ist oben schon gezeigt worden, dafs sich das Verhalten des Baryts zu Weingeist erklären lasse, ohne dem Aether eine so starke Verwandtschaft zu Wasser zuzuschreiben, und es sind, wie die unorganische Chemie zeigt, viele schwache Basen bekannt, welche man mit Wasser unter den gleichen Umständen behandeln kann wie den Aether, ohne dafs sie sich in Hydrate verwandeln, obgleich man auf Wegen, welche auch für den Aether anwendbar sind, diese Hydrate erhalten kann.

Berzelius hat seine Theorie des Weingeistes auch auf das Aldehyd angewendet, welches wirklich einige Erscheinungen zeigt, welche eine solche Annahme eher zulassen als der Weingeist. Mit Ammoniak bildet das Aldehyd eine salzartige Verbindung, Kalihydrat giebt mit demselben kein solches Salz, sondern zersetzt dasselbe gänzlich. Diefs erklärt Berzelius durch die Annahme, das Ammoniaksalz setze das Aldehyd zuerst in das Hydrat der unteracetyligen Säure um, welche sich dann erst mit Ammoniumoxyd verbinde. Das Kali aber setze das Aldehyd nicht um, sondern wirke auf dasselbe auf eine andere Weise zersetzend ein. Die Ansicht, das Aldehyd wirklich als das Hydrat der unteracetyligen Säure zu betrachten, verwirft Berzelius, weil es dann sonderbar wäre, dafs Kalihydrat nicht mit Aldehyd ein Salz liefere, wie Ammoniak. Aber auch die Ansicht von Berzelius erklärt das verschiedene Verhalten des Ammoniaks und des Kalis zum Aldehyd nicht besser; denn man kann mit gleichem Grunde fragen: warum setzt das Kali das Aldehyd nicht ebenfalls um, wie man sich fragt, warum das Kali sich nicht mit der unteracetyligen Säure verbinde, sondern eine Zersetzung hervorbringe. Berze-

lius sagt: das Kalihydrat wirkt auf das Aldehyd als $(C_2H_4)O$ ein, Ammoniak aber setzt das Aldehyd um und wirkt auf unteracetylige Säure $(C_4H_6)O + H_2O$ ein. Man könnte aber nach der andern Ansicht mit gleichem Rechte sagen: Kali setzt die unteracetylige Säure um, und Ammoniak verbindet sich ohne Zersetzung mit derselben. Es ist klar, daß das verschiedene Verhalten von Kalihydrat und Ammoniak zu Aldehyd weder für die eine noch für die andere Ansicht entscheiden kann.

Einen andern Grund für die Ansicht, das Aldehyd nicht als ein Hydrat zu betrachten, hat Berzelius in der Angabe von Liebig gefunden, daß das Kalium bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf wirke, sondern der Hülfe der Wärme bedürfe. Er hat nun angenommen, das Aldehyd werde durch die Einwirkung des Kaliums in der Wärme in das Hydrat der unteracetyligen Säure umgesetzt, und sey es nicht schon gewesen, sonst hätte das Kalium bei gewöhnlicher Temperatur gewirkt. Dieser Einwurf fällt aber nach den Versuchen von Hrn. Prof. Löwig ¹⁾ ganz weg, welcher gefunden hat, daß ganz reines, frisch bereitetes Aldehyd schon bei der gewöhnlichen Temperatur von Kalium lebhaft angegriffen wird und Wasserstoff entwickelt. Vielleicht, daß der Unterschied der Resultate Liebig's und Löwig's in in dem angewendeten Aldehyd liegt. Liebig hat vielleicht ein schon längere Zeit aufbewahrtes angewendet, welches sich, nach den Versuchen von Fehling ²⁾, leicht in andere, damit isomere Körper verwandelt, auf welche die von Berzelius aufgestellte Umsetzungstheorie anwendbar wäre. — Ein dritter Grund, das Aldehyd nicht als das Hydrat der unteracetyligen Säure zu betrachten, liegt darin, daß das Aldehyd nicht sauer rea-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXIII S. 620.

2) Annalen der Pharmacie, Bd. XXVII S. 319.

girt. Diesen Einwurf hat schon Hr. Prof. Löwig¹⁾ beantwortet, welcher annimmt, die Verbindung $(C_4H_6)O$ sey keine Säure, sondern eine mehr indifferente oder doch höchst schwach elektro-negative Substanz. Er hat sie deshalb auch nicht unteracetylige Säure, sondern Acetyloxyd genannt. Ihre Verbindungen mit Basen würden dann mehr mit dem Aetherkali und Holzätherkali übereinkommen, als mit den eigentlichen Salzen, obschon immerhin angenommen werden kann, das Acetyl sey nicht so stark basisch als das Aethyl und Methyl, und besitze schwache elektro-negative Eigenschaften.

X y l i t.

In unserer ersten Abhandlung haben wir die Trennung des Xylits von dem Holzgeist durch Chlorcalcium angegeben; wir machen hier noch besonders aufmerksam darauf, daß man die Destillation über Chlorcalcium oft wiederholen muß, indem diese Trennung nicht so scharf ist, daß man sich nicht, wenn man bestimmt glaubt, sie sey beendigt, täuschen könne. Wenn die größte Menge von Holzgeist durch Chlorcalcium entfernt ist, so hält bei einer folgenden Rectification das Chlorcalcium auch Xylit zurück, so daß man beim Ausscheiden mit Wasser wieder ein Gemenge bekommt. Wenn man daher reinen Holzgeist haben will, so muß man diese letzten Portionen auf die Seite thun. Die Verbindung des Holzgeistes mit Chlorcalcium verliert bei 100° immer ein wenig Holzgeist, weshalb die Rectificationen mehr wiederholt werden müssen, als man es eigentlich erwarten sollte. Am besten ist es, mit einer großen Masse zu arbeiten, wobei man verschiedene Portionen scheidet, und so den wenig scharfen Grenzen nicht zu nahe kommt. Wir nahmen immer die Trennung mit 25 bis 30 Pfund vor.

1) Dessen Chemie der organischen Verbindungen, Bd. I S. 475.

Wie in der Folge gezeigt werden wird, war der von uns früher beschriebene Xylit noch kein ganz reines Product; er enthielt, neben kleinen Mengen von andern Stoffen, ohne Zweifel noch etwas Holzgeist. Gmelin ¹⁾ konnte durch fractionirte Destillation aus einer ähnlichen Flüssigkeit, wie wir gehabt haben, Portionen ausscheiden, die um mehrere Procente Kohlenstoff verschieden zusammengesetzt waren. Diese Fractionen machte er mit Material aus zwei verschiedenen Fabriken, und erhielt in beiden Fällen etwas verschiedene Resultate. Wir haben das Glück gehabt, einen Xylit zu erhalten, der aufser Mesit kaum Spuren von andern Substanzen enthielt, so dafs wir nach der Reinigungsmethode, die wir anführen werden, bei mehreren Bereitungen immer denselben reinen Xylit von derselben Zusammensetzung erhielten. Wir werden bei der Einwirkung des Kalis auf den Xylit auf eine Reaction aufmerksam machen, durch die man auf der Stelle erkennen kann, ob man es mit einem mehr oder weniger reinem Xylit zu thun habe, indem selbst geringe Beimengungen dieselbe etwas vermindern. Die von uns mehrmals erprobte Reinigungsmethode mufs bei der Darstellung des Xylits nicht versäumt werden, obgleich damit nicht gesagt ist, dafs man nach derselben immer einen ganz reinen Xylit erhalte; denn aus derselben Fabrik erhielten wir später Material, aus dem wir, nach vorgenommener Reinigung, doch keinen reinen Xylit bekamen. Es ist also ein Werk des Zufalls, ob man einen Xylit erhalte, der dieselben oder verschiedene Stoffe eingemengt hat wie ein anderer, oder ob man einen Xylit bekomme, dem fast jede Art von Beimengung fehlt.

Der von dem Holzgeist vollkommen gereinigte wasserfreie Xylit wird einer Destillation für sich unterworfen, welche den Zweck hat, den gröfsten Theil allfällig vorhandenen Mesits zu entfernen. Sobald das Destillat,

1) Annalen der Pharmacie, Bd. XXV S. 47.

wenn es mit Wasser vermischt wird, etwas ausscheidet, wird die Destillation unterbrochen. Das Uebergegangene wird nun mit einer größeren Menge von fein zerriebenem Chlorcalcium mehrere Tage in Berührung gelassen. Ein Theil Xylit verbindet sich mit demselben zu einer aufgequollenen Masse, und in dem darüberstehenden unverbundenen Xylit ist der größte Theil der eingemengten Stoffe aufgelöst. Man bringt nun die Masse auf einen Trichter und läßt die Flüssigkeit so viel als möglich ablaufen. Der Rückstand wird nun in einem Destillationsapparate auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Verbindung sich zersetzt und der gereinigte Xylit überdestillirt.

Diese Reinigung wiederholten wir mehrmals mit neuen Quantitäten von Xylit, sammelten dabei immer mehrere Portionen und machten von denselben Elementaranalysen, um über seine Existenz und seine Zusammensetzung ganz gewiß zu seyn. Folgendes sind die Resultate dieser Analysen:

I. Xylit von der ersten Bereitung.

Erste Portion.

1) 0,266 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,556	= Kohlenstoff	0,1537
Wasser	0,248	= Wasserstoff	0,0276.

2) 0,299 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,629	= Kohlenstoff	0,1739
Wasser	0,292	= Wasserstoff	0,0324.

Zweite Portion. 0,314 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,671	= Kohlenstoff	0,1855
Wasser	0,297	= Wasserstoff	0,0330.

In 100 Theilen ergaben sich also:

	I. 1.	I. 2.	II.
Kohlenstoff	57,78	58,16	59,07
Wasserstoff	10,37	10,83	10,54
Sauerstoff	31,85	31,01	30,39
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

II. Xylit von einer zweiten Bereitung.

Erste Portion. 0,262 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,549 = Kohlenstoff 0,1518

Wasser 0,237 = Wasserstoff 0,0263.

Zweite Portion. 0,245 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,501 = Kohlenstoff 0,1410

Wasser 0,222 = Wasserstoff 0,0247.

Dritte Portion. 0,303 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,630 = Kohlenstoff 0,1742

Wasser 0,288 = Wasserstoff 0,0320.

Alle drei Portionen wurden vereinigt, noch ein Mal über Chlorcalcium rectificirt und das Destillat wieder analysirt.

0,286 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,605 = Kohlenstoff 0,1673

Wasser 0,258 = Wasserstoff 0,0287.

In 100 Theilen fanden sich also:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	57,94	57,55	57,49	58,50
Wasserstoff	10,04	10,09	10,56	10,04
Sauerstoff	32,02	32,36	31,95	31,46
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

III. Xylit von einer dritten Bereitung.

Erste Portion.

1) 0,478 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,984 = Kohlenstoff 0,2720

Wasser 0,426 = Wasserstoff 0,0473.

2) 0,503 Substanz gaben:

Kohlensäure 1,043 = Kohlenstoff 0,2883

Wasser 0,448 = Wasserstoff 0,0498.

Zweite Portion. 0,352 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,741 = Kohlenstoff 0,2049

Wasser 0,326 = Wasserstoff 0,0362.

In 100 Theilen fanden sich also:

	I. 1.	I. 2.	II.
Kohlenstoff	56,90	57,31	58,20
Wasserstoff	9,90	9,90	10,29
Sauerstoff	33,20	32,79	31,50
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 99,99.

IV. Xylit von einer vierten Bereitung.

0,617 Substanz gaben:

Kohlensäure 1,273 = Kohlenstoff 0,3520

Wasser 0,594 = Wasserstoff 0,0660.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	57,06
Wasserstoff	10,69
Sauerstoff	32,25
	<hr/> 100,00.

In der Folge wird es Gelegenheit geben, noch ein Paar Analysen des reinen Xylits anzuführen, die mit den vorigen ebenfalls übereinstimmen. Auch Gmelin konnte durch seine fractionirten Destillationen des Xylits über Chlorcalcium eine Portion erhalten, deren Analyse mit den unsrigen ganz übereinstimmt.

In seinem reinsten Zustande hat der Xylit einen angenehmen, äußerst flüchtigen Geruch und einen brennenden Geschmack. Sein Siedpunkt liegt bei 61°,5. Er hat ein specifisches Gewicht von 0,816; er lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Weingeist und Aether mischen, und löst nur eine unbedeutende Quantität von

Chlorcalcium auf; er brennt mit hellleuchtender Flamme. Eine Bestimmung des specifischen Gewichts des Dampfs fiel folgendermaßen aus:

Gewichtsüberschuß des mit Dampf erfüllten Ballons im Vergleich des mit Luft erfüllten	0,165 Grm.
Inhalt des Ballons	204 C. C.
Luftdruckstand	0
Temperatur der Luft	13° C.
Temperatur des Dampfs	97° C.
Barometerstand	0,725 M.
Specifisches Gewicht des Dampfs	= 2,177.

Ueber die empirische und rationelle Zusammensetzung des Xylits wird später gesprochen werden, hier genüge nur anzuführen, daß die Analysen der empirischen Formel $C_6 H_{12} O_{24}$ entsprechen, das specifische Gewicht des Dampfs wäre hiernach 2,15971, womit das gefundene Resultat, so wie das schon früher bekannt gemachte, übereinstimmt.

		Berechnet.
6 At. Kohlenstoff	458,610	58,58
12 - Wasserstoff	47,877	9,56
2½ - Sauerstoff	250,000	31,86
1 At. Xylit	783,487	100,00.

Berzelius ¹⁾ hält den Xylit bloß für ein Gemenge von Holzgeist mit essigsaurem Holzäther. Diefes ist aber schon darum ganz unmöglich, weil zwei Stoffe, von denen einer 37 Proc. Kohlenstoff, der andere 49 Proc. enthält, nicht einen dritten hervorbringen können der 58 Proc. enthält; Berzelius waren damals bloß die Analysen von Liebig und Kane bekannt, die aber doch schon 54 Proc. Kohlenstoff gaben. Außerdem kann der Xylit, wenn bei seiner Darstellung die gehörigen Mafsregeln befolgt werden, nicht mit Holzgeist gemengt seyn.

1) Dessen Lehrbuch der Chemie, Bd. VIII S. 516.

Essigsaurer Holzäther kann jedoch den Xylit unter gewissen Umständen enthalten. Nach Berzelius's Angabe macht nämlich im ganz rohen Holzgeiste der essigsaure Holzäther den Hauptbestandtheil aus, und die größte Menge des Holzgeistes wird erst gebildet, wenn die Flüssigkeit über Kalkhydrat destillirt wird, wobei sich die Essigsäure mit dem Kalk verbindet. Wird diese Destillation nun nicht genugsam wiederholt, so bleibt ein Theil essigsaurer Holzäther noch unzersetzt, und würde dann den Xylit verunreinigen.

Durch die vielen Analysen des Xylits von verschiedenen Bereitungen und durch die eigenthümliche Zersetzung dieses Körpers durch verschiedene Agentien wird seine Existenz als eigenthümlicher Stoff außer allen Zweifel gesetzt.

Wir wiederholten nun mit dem reinen Xylit die Versuche, die wir früher bekannt gemacht haben, über die Einwirkung der Schwefelsäure auf diesen Körper und das Verhalten desselben bei der Destillation mit Kleesalz und Schwefelsäure, und fanden dieselben vollkommen bestätigt.

Den in unserer ersten Abhandlung unter dem Namen Mesit näher beschriebenen Körper erhielten wir also auch hier wieder. Es zeigte sich aber in der Folge, daß derselbe durchaus nicht identisch ist mit dem Stoffe, der oft in dem rohen Holzgeiste vorkommt, welcher schon einige Male über Kalk rectificirt worden ist. Beide Substanzen haben in ihren äußeren Eigenschaften viel Aehnliches; allein ihre Zusammensetzung und ihr Siedpunkt ist gänzlich verschieden. Der im rohen Holzgeist enthaltene Körper ist vielleicht der Reichenbach'sche Mesit, wenn Reichenbach nicht, wie Berzelius angiebt, bloß den essigsauren Holzäther, der sich in der ganz rohen Flüssigkeit befindet, so genannt und beschrieben hat. Auf diese Substanz werden wir unten ausführlicher zurückkommen, hier wollen wir nur bemerken, daß

wir den Namen Mesit für diesen Stoff beibehalten, während wir den früher so benannten Stoff, der bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylit entsteht, Mesiten nennen werden.

M e s i t ē n.

Wir wiederholten die Analyse des Mesitens, nachdem wir uns dasselbe auf die bekannte Weise dargestellt hatten. Folgendes sind die Ergebnisse derselben:

Erste Portion. 0,280 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,565 = Kohlenstoff	0,1562
Wasser	0,243 = Wasserstoff	0,0270.

Zweite Portion:

1) 0,314 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,623 = Kohlenstoff	0,1723
Wasser	0,258 = Wasserstoff	0,0287.

2) 0,200 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,396 = Kohlenstoff	0,1095
Wasser	0,169 = Wasserstoff	0,0187.

In 100 Theilen ergaben sich also:

	I.	II. 1.	II. 2.
Kohlenstoff	55,79	54,87	54,75
Wasserstoff	9,64	9,14	9,40
Sauerstoff	34,57	35,99	35,85
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Analysen stimmen mit den früheren gut überein, nur daß wir bei letzteren etwas mehr Wasserstoff gefunden haben. Es ist daher besser die frühere Formel $C_6H_{11}O_3$ in die Formel $C_6H_{12}O_3$ umzuändern, welche mit den neuen Analysen sehr gut übereinstimmt, und zugleich keine halben Aequivalente Wasserstoff enthält.

		Berechnet.
6 At. Kohlenstoff	458,610.	55,03
12 - Wasserstoff	74,877	9,00
3 - Sauerstoff	300,000	34,97
<hr/>		<hr/>
1 At. Mesiten	833,487	100,00.

Die erste dieser neuen Analysen hat etwas mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als die Formel verlangt, was ohne Zweifel von ein wenig Xylit herrührt, dessen vollständige Trennung schwierig ist.

Alles was wir in unserer ersten Arbeit unter der Ueberschrift Mesit angegeben haben, gilt also bloß vom Mesiten. Hierzu gehört noch das Verhalten des Kalis und des Kaliums zu demselben. — Mesiten mit Kalihydrat übergossen, schwillt zu einer gallertartigen Masse an, welche sich nach einiger Zeit gelb färbt. Die gebildeten Producte haben wir noch nicht untersucht; sie sind wahrscheinlich ähnlich denen, die bei der Einwirkung des Kalis auf Xylit entstehen, von denen ausführlich gesprochen werden wird.

Kalium oxydirt sich in Mesiten mit großer Heftigkeit unter starkem Kochen; es wird aber dabei kein Gas gebildet. Nach kurzer Zeit entsteht eine weiße gallertartige Masse. Löst man diese in Wasser, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit aus.

Weitere Untersuchungen haben wir mit dem Mesiten noch nicht vorgenommen. Auf seine theoretische Zusammensetzung werden wir später zurückkommen.

Verhalten des Xylits zu Braunstein und Schwefelsäure.

Ward ein Gemenge von 2 Theilen Xylit mit 2 Theilen Braunstein und 3 Th. Schwefelsäure, die mit gleich viel Wasser verdünnt worden war, einer Destillation unterworfen, so begann schon bei gelinder Erwärmung die gegenseitige Einwirkung der Substanzen, und dauerte selbst bei Entfernung des Feuers einige Zeit fort. Da-

bei destillirte in die Vorlage eine leichtflüchtige Substanz, die den stechenden Geruch und Geschmack des Aldehyds besaß. Sobald die Temperatur nur ein wenig erhöht wurde, verstärkte sich das Kochen und Schäumen, und die Masse drohte überzusteigen. Die Operation wurde daher bei einer schwachen Hitze geleitet, bis die größte Einwirkung vollendet war, dann wechselte man die Vorlage und steigerte die Hitze. Es destillirte nun ein saures Wasser über bis zu Ende der Destillation, die beim Eintrocknen der rückständigen Masse unterbrochen wurde. Während der ganzen Operation bildete sich keine Spur von schwefliger Säure. Die Flüssigkeit, die im Anfange der Destillation übergegangen, wurde mit Chlorcalcium entwässert und mit trockenem Ammoniakgas gesättigt, um sie auf Aldehyd zu prüfen. Beim Vermischen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit wasserfreiem Aether entstand sogleich eine milchige Trübung, und nach einiger Zeit bildete sich darin eine Menge von grossen Krystallen, die Aldehydammoniak waren. Das Aldehyd bildet sich also in bedeutender Menge bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf den Xylit. Das saure Wasser, das gegen Ende der Destillation erhalten wurde, enthielt Ameisensäure. Andere Producte konnten bei diesem Versuche nicht isolirt werden.

Verhalten des Xylits zu Kalilösung.

Wir destillirten längere Zeit Xylit mit einer wässrigen Kalilösung, wobei das Uebergegangene immer wieder in die Retorte zurückgegossen wurde. Am Ende erhielten wir ein milchiges geistiges Destillat, auf dem wenige Oeltropfen schwammen. Dasselbe wurde vor Zutritt der Luft geschützt, filtrirt und die klare Lösung durch Chlorcalcium entwässert. Die erhaltene Flüssigkeit wurde nun abermals mit Chlorcalcium auf dem Wasserbade destillirt, wobei unveränderter Xylit überging, wäh-

während mit dem Chlorcalcium Holzgeist verbunden blieb, der mit Wasser ausgeschieden und in seinen übrigen Eigenschaften deutlich erkannt werden konnte. Der Rückstand, der bei der Destillation von Xylit mit Kali in der Retorte blieb, wurde, nachdem er von einer geringen Quantität eines gelben Harzes abfiltrirt worden war, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Es erschien in der Vorlage ein ziemlich stark saures Wasser, auf dem einige Oeltropfen schwammen, die beim Umschütteln der Flüssigkeit aber sogleich wieder gelöst wurden. Das saure Destillat sättigten wir hierauf mit kohlensaurem Baryt, filtrirten und dampften die Lösung zur Trockniss ein, wobei wir eine bedeutende Quantität eines fast farblosen Salzes erhielten, das in seinen äusseren Eigenschaften mit dem essigsauren Baryt übereinkam. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

1) 0,621 Substanz gaben 0,471 kohlensauren Baryt = 0,3654 oder 58,84 Proc. Baryt.

2) 0,571 gaben:

Kohlensäure 0,327 = Kohlenstoff 0,0904

Wasser 0,139 = Wasserstoff 0,0154.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 15,83

Wasserstoff 2,70

58,84 Baryt halten 4,70 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück.

100 Theile des Salzes enthalten also:

Kohlenstoff 20,53

Wasserstoff 2,70

Sauerstoff 17,93

Baryt 58,84

100,00.

3) 0,496 Substanz gaben :

Kohlensäure	0,278 = Kohlenstoff	0,0769
Wasser	0,140 = Wasserstoff	0,0155.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	15,49
Wasserstoff	3,13.

Wird hiezu die Kohle gerechnet, welche der Baryt als Kohlensäure zurückhält, so enthalten 100 Theile des Salzes :

Kohlenstoff	20,19
Wasserstoff	3,13
Sauerstoff	17,84
Baryt	58,84
	<hr/>
	100,00.

Diese Analysen stimmen ziemlich gut mit der Formel des essigsauren Baryts überein :

	Berechnet.
4 At. Kohlenstoff	19,12
6 - Wasserstoff	2,34
3 - Sauerstoff	18,74
1 - Baryt	59,80
	<hr/>
	100,00.

Der etwas größere Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff rührt von einer geringen Menge von Oel her, die dem Salze roh anhaftete.

Durch die Einwirkung des wässrigen Kalis auf Xylit wird also hauptsächlich Essigsäure und Holzgeist gebildet. Die geringe Menge von Harz und Oel, die nebenbei erscheinen, verdanken wohl, zum Theil wenigstens, ihre Entstehung der Einwirkung des Kalis auf den abgeschiedenen Holzgeist. Die Bildung der Hauptproducte wird in der Folge näher besprochen werden.

Verhalten des Xylits zu Kalihydrat.

Sehr interessant ist die Einwirkung des Kalihydrats auf den Xylit. Sie giebt über die eigentliche Natur dieses Körpers Aufschluss, weist darauf hin, in was für eine Reihe von Substanzen der Mesit und das Mesiten zu bringen sind, und endlich zeigt sie, wie verschiedenartig die Producte sind, die bei der Einwirkung von Kali auf organische Körper entstehen, je nach den Umständen, unter denen dieselbe stattfindet.

Wird reiner wasserfreier Xylit mit Kalihydrat zusammengebracht, so bildet sich augenblicklich ein Kalisalz, das in weissen silberglänzenden Blättchen die Flüssigkeit erfüllt. Um diese erste Einwirkung genau studiren zu können, schüttelten wir den Xylit nur mit wenig fein geriebenem Kalihydrat, und sobald sich das Kalisalz gebildet hatte, filtrirten wir dasselbe vor Zutritt der Luft geschützt. Das etwas gelb gefärbte Filtrat wurde für sich destillirt und das geistige Destillat über Chlorcalcium auf dem Wasserbade rectificirt. Das Uebergehende sammelte man in zwei Portionen auf, deren Analyse folgende Resultate gab:

Erste Portion. 0,196 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,408 = Kohlenstoff 0,1128

Wasser 0,175 = Wasserstoff 0,0194.

Zweite Portion. 0,224 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,467 = Kohlenstoff 0,1316

Wasser 0,200 = Wasserstoff 0,0222.

In 100 Theilen also:

	I.	II.
Kohlenstoff	57,55	58,75
Wasserstoff	9,90	9,91
Sauerstoff	32,55	31,34
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Das vom Chlorcalcium Abdestillirte war also blofs

unveränderter Xylit. Aus dem Chlorcalcium konnte durch Wasser Holzgeist ausgeschieden werden, derselbe wurde entwässert und analysirt.

0,231 Substanz gaben :

Kohlensäure 0,384 = Kohlenstoff 0,1062

Wasser 0,250 = Wasserstoff 0,0278.

In 100 Theilen :

Kohlenstoff	45,98
Wasserstoff	12,04
Sauerstoff	41,98
	<hr/>
	100,00.

Wenn man sich des Früheren erinnert, was über die Trennung des Xylits und Holzgeists gesagt worden ist, so kann man sich leicht erklären, warum in dieser Analyse der Kohlenstoffgehalt zu hoch ausgefallen ist. Dieselbe ist übrigens in Verbindung mit den physikalischen Eigenschaften, welche diese Flüssigkeit besaß, hinreichend, um zu zeigen, daß mit dem Chlorcalcium Holzgeist verbunden war.

Xylitsaures Kali.

So benennen wir das Kalisalz, das bei der Einwirkung von Kalihydrat auf wasserfreien Xylit entsteht; der eigenthümlichen Säure, die in diesem Salze enthalten ist, geben wir den Namen Xylitsäure.

Die Darsellung dieses Salzes in reinem Zustande ist mit vielen Schwierigkeiten verbunden. Vor allen Dingen muß man einen reinen Xylit haben, indem zufällig beigemengte Substanzen, wenn sie auch in nicht beträchtlicher Menge vorhanden sind, entweder die Ausscheidung des Salzes zum Theil verhindern oder sogleich eine weitere Zersetzung durch das Kalihydrat erleiden, bei welcher Producte entstehen, die das Salz verunreinigen, und kaum mehr ganz von demselben entfernt werden kön-

nen. Dieses Verhalten ist, wie früher schon bemerkt, ein sehr gutes Mittel den Xylit auf seine Unreinheit zu prüfen. Enthält derselbe noch etwas Holzgeist, so scheidet sich das xylitsaure Kali nicht sogleich aus, indem dasselbe in Holzgeist sehr leicht löslich ist. Erst bei fernerm Zusatze von Kalihydrat erscheint es dann; allein nun ist eine weitere Zersetzung des Xylits schon zum Theil vor sich gegangen. Hat man einen Xylit, der noch Mesit oder andere Substanzen enthält, die bisweilen den Xylit verunreinigen, wie vielleicht Aldehyd u. s. w., so bräunt sich die Flüssigkeit beim Zusammenbringen mit Kalihydrat, schon während sich das Salz ausscheidet. Dieses ist dann fast nie ganz vollständig mehr von diesen gefärbten Zersetzungsproducten zu befreien. Enthält der Xylit etwas gröfsere Mengen von diesen zufälligen Beimengungen, so ist derselbe ganz untauglich zur Darstellung des xylitsauren Kalis.

Um dieses Salz im reinen Zustande darzustellen, verfährt man auf folgende Weise: Man bringt zu dem Xylit fein geriebenes Kalihydrat in kleinen Portionen, indem man den Zutritt der Luft so viel wie möglich vermeidet, und schüttelt jedesmal die Masse heftig um, damit das Kalipulver besser einwirken könne und nicht wieder zu Klümpchen zusammenbacke. Das Salz scheidet sich nach einigen Augenblicken aus, und schwimmt, wenn der Xylit ganz rein ist, in weissen silberglänzenden Blättchen in der Flüssigkeit. Sobald die Masse etwas braun zu werden anfängt, wird der Zusatz von Kalihydrat unterbrochen und das Ganze kurze Zeit ruhig stehen gelassen, wobei das etwa zusammengebackene Kali sich zu Boden setzt, während sich darüber das Salz sammelt. Man schlämmt dasselbe sorgfältig mit der Flüssigkeit von dem Kali ab und bringt es, vor Zutritt der Luft geschützt, auf ein trocknes Filter. Sobald die Flüssigkeit abgelau- fen ist, wäscht man es noch mit etwas wasserfreiem Xylit aus, bis es ganz weifs ist, und bringt es dann schnell

auf dem Filter unter die Luftpumpe neben Schwefelsäure, welche ihm in dem luftverdünnten Raume den noch anhängenden Xylit entzieht. Ist derselbe vollständig entfernt, so hat man das xylitsaure Kali in möglichst reinem Zustande. In diesem stellt er ein Aggregat von silberglänzenden Blättchen dar, das sich fettig anfühlen läßt. An der Luft ist es außerordentlich zerfließlich, weshalb man bei Versuchen damit immer so rasch als möglich verfahren muß. In Wasser löst es sich sehr leicht auf, die Lösung wird aber bei Zutritt der Luft zersetzt unter Bildung von essigsaurem Kali. In wasserfreiem Holzgeist ist es ebenfalls leicht löslich; allein in wasserfreiem Xylit ist es fast unlöslich. Die Analyse des reinen Salzes lieferte folgende Resultate:

I. Xylitsaures Kali einer ersten Bereitung.

1) 0,256 Substanz gaben 0,208 schwefelsaures Kali
 $\text{=0,1125 oder 43,94 Proc. Kali.}$

2) 0,390 Substanz gaben 0,310 schwefelsaures Kali
 $\text{=0,1676 oder 42,97 Kali.}$

3) 0,402 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,410 = Kohlenstoff 0,1134

Wasser 0,178 = Wasserstoff 0,0198

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 28,29

Wasserstoff 4,92

43,00 Kali halten 5,58 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück.

100 Theile des Salzes enthalten also:

Kohlenstoff 33,87

Wasserstoff 4,92

Sauerstoff 18,21

Kali 43,00

100,00.

Um die Veränderung zu erfahren, die das xylitsaure Kali bei Behandlung mit Wasser unter Einwirkung der

Luft erleidet, wurde derselbe mit etwas Wasser übergossen und dann bei gelinder Wärme wieder eingetrocknet; dabei entwickelten sich geistige Dämpfe. Die eingetrocknete Salzmasse war nur wenig gelblich gefärbt, ihre Analyse lieferte folgende Resultate:

1) 0,496 Substanz gaben 0,440 schwefelsaures Kali = 0,2379 oder 47,96 Proc. Kali.

2) 0,480 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,351 = Kohlenstoff 0,0971

Wasser 0,125 = Wasserstoff 0,0139

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 20,23

Wasserstoff 2,90

47,96 Kali halten 6,22 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück.

100 Theile des Salzes enthalten also:

Kohlenstoff 26,45

Wasserstoff 2,90

Sauerstoff 22,69

Kali 47,96

100,00.

Diese Analyse stimmt ziemlich gut mit der Formel des essigsauren Kalis, mit dem das Salz auch in allen seinen Eigenschaften übereinkam:

	Berechnet.
4 At. Kohlenstoff	24,81
6 - Wasserstoff	3,04
3 - Sauerstoff	24,31
1 - Kali	47,84
	<hr/> 100,00.

II. Xylitsaures Kali einer zweiten Bereitung.

0,569 xylitsaures Kali gaben, nach Behandlung mit Wasser bei Zutritt der Luft, 0,502 essigsaures Kali; diese lieferten 0,453 schwefelsaures Kali = 0,2444 oder

42,95 Proc. Kali für das xylitsaure Kali und 48,40 Proc. Kali für das essigsäure Kali.

Um uns noch gewisser zu überzeugen, dafs bei dem gleichzeitigen Einflufs von Wasser und Luft auf xylitsaures Kali essigsäures Kali entsteht; destillirten wir eine beträchtliche Quantität desselben mit wässriger Phosphorsäure, sättigten das saure Destillat mit kohlensaurem Baryt und dampften die klare Lösung zur Trockniß ein, wobei wir ein Salz erhielten, das in seinen Eigenschaften ganz dem essigsäuren Baryt glich, aufser dafs es etwas gelblich gefärbt war. Die Analyse des bei 120° getrockneten Salzes lieferte folgende Resultate:

1) 0,375 Substanz gaben 0,286 kohlen sauren Baryt = 0,2320 oder 59,20 Proc. Baryt.

2) 0,777 Substanz gaben 0,592 kohlen sauren Baryt = 0,4593 oder 59,11 Proc. Baryt.

3) 0,584 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,349 = Kohlenstoff 0,0965

Wasser 0,141 = Wasserstoff 0,0156.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 16,52

Wasserstoff 2,68.

59,20 Baryt halten 4,73 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück.

100 Theile des Salzes enthalten also:

Kohlenstoff 21,25

Wasserstoff 2,68

Sauerstoff 16,87

Baryt 59,20

100,00.

4) 0,525 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,314 = Kohlenstoff 0,0868

Wasser 0,127 = Wasserstoff 0,0141.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 16,53

Wasserstoff 2,69.

Rechnet man hiezu noch die Kohle, welche 59,20 Baryt als Kohlensäure zurückhält, so enthalten 100 Theile des Salzes:

Kohlenstoff	21,26
Wasserstoff	2,69
Sauerstoff	16,85
Baryt	59,20
	<hr/> 100,00.

Diese Analysen reichen hin, um zu zeigen, daß das dazu angewandte Salz essigsaurer Baryt war.

Der Analyse des xylitsauren Kalis entspricht die empirische Formel $\text{K}_3 + \text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_7$.

		Berechnet.
18 At. Kohlenstoff	1375,83	34,14
30 - Wasserstoff	187,19	4,64
7 - Sauerstoff	700,00	17,35
3 - Kali	1769,76	43,87
	<hr/> 1 At. xylitsaures Kali	<hr/> 100,00.
	4032,78	

Ueber die rationelle Formel werden wir erst später genau berichten; es genüge nur dieselbe kurz anzuführen, indem erst nach Abhandlung einer Reihe von damit in Beziehung stehenden Thatsachen ihre Begründung verständlich dargestellt werden kann. Das xylitsaure Kali, wie man es durch Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit erhält, ist nämlich eine Verbindung von xylitsaurem Kali mit Xylit, und zwar in folgenden Verhältnissen:



Die Xylitsäure wäre demnach $= \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{14}$, d. i. eine Oxydationsstufe des Acetyls. Wird diese Doppelverbindung bei Zutritt der Luft mit Wasser behandelt, so scheidet sich der Xylit aus, und das xylitsaure Kali verwandelt sich in essigsaurer Kali, indem die Xylitsäure Sauerstoff aus der Luft aufnimmt.

Die Ausmittlung der richtigen Zusammensetzung des xylitsauren Kalis erforderte viele Zeit und Arbeit. Die ganz eigenthümliche Natur dieses Salzes offenbarte sich nur erst nach wiederholten Bereitungen und Analysen. Wir konnten es im Anfange nie von constanter Zusammensetzung erhalten. Diefs hatte seinen Grund darin, dafs wir es nicht gehörig von freiem Kali reinigten und auf dem Wasserbade bei Zutritt der Luft trockneten. Wir wollen hier einige dieser Analysen des Salzes von verschiedenen Bereitungen anführen, da dieselben schon früher ¹⁾ vorläufig bekannt gemacht worden sind.

	Kalibestimmungen.	Elementaranalysen.		
1) {	51,16 Proc. Kali	21,59 Proc. Kohlenst.	3,92 Wasserst.	
	51,22 - -	21,37 - -	3,18 -	
2)	48,30 - -	23,07 - -	6,30 -	
3)	52,75 - -	—	—	

Einen Beweis dafür, dafs Salze, die sich aus einer ätherartigen wasserfreien Flüssigkeit ausscheiden, im Momente der Ausscheidung einen Theil dieser Substanz chemisch binden können, giebt auch das Verhalten des Kalihydrats zu essigsauerm Holzäther.

Bringt man wasserfreien essigsauern Holzäther mit Kalihydrat unter den Umständen in Berührung, die bei der Darstellung des xylitsauren Kalis beobachtet wurden, so finden ähnliche Erscheinungen statt wie in letzterem Falle. Die Masse erhitzt sich sogleich, und in einigen Augenblicken scheidet sich ein flockiges schneeweisses Salz aus, das ganz auf dieselbe Weise in reinem Zustande erhalten werden kann, wie das xylitsaure Kali. Da hierbei keine weiteren Zersetzungsproducte, wie beim Xylit der Fall ist, gebildet werden, so hat man auch bei der Reinigung keine Rücksicht auf solche zu nehmen. Da in der aufgequollenen flockigen Masse sich das freie Kalihydrat nur langsam zu Boden setzt, so ist

1) Löwig's Chemie der organischen Verbindungen, Bd. II S. 173.

es rathsam, das unter der Luftpumpe getrocknete Salz schnell zu reiben und noch ein Mal mit essigsaurem Holzäther zusammenzubringen, damit das eingemengte Kalihydrat noch in Verbindung geht. Das getrocknete reine Salz stellt ein feines mehlartiges Pulver dar, das sehr zerfließlich ist.

Die Analyse derselben lieferte folgende Resultate:

1) 0,748 Substanz gaben 0,625 schwefelsaures Kali = 0,3325 oder 44,44 Proc. Kali.

2) 0,494 Substanz gaben 0,396 schwefelsaures Kali = 0,2141 oder 43,34 Proc. Kali.

3) 0,409 Substanz gaben 0,330 schwefelsaures Kali = 0,1784 oder 43,62 Proc. Kali.

4) 0,532 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,460 = Kohlenstoff 0,1272

Wasser 0,238 = Wasserstoff 0,0264.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 23,90

Wasserstoff 4,97.

43,80 Kali halten 5,67 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück.

In 100 Theilen des Salzes sind also enthalten:

Kohlenstoff 29,57

Wasserstoff 4,97

Sauerstoff 21,66

Kali 43,80

100,00.

Wir behandelten das Salz mit ein wenig Wasser und trockneten es bei gelinder Hitze wieder ein, wobei sich etwas Geistiges verflüchtigte. 0,339 Substanz von dem eingetrockneten Salze gaben sodann 0,300 schwefelsaures Kali = 0,1622 oder 47,84 Proc. Kali. Diese Kalibestimmung reicht hin, um zu zeigen, daß das aus dem essigsauren Holzäther durch Kalihydrat abgeschiedene Salz durch Behandlung mit Wasser in essigsaures Kali

übergeht, während eine flüchtige organische Substanz abgeschieden wird.

Der Analyse des ursprünglichen Salzes entspricht die empirische Formel $C_{30}H_{48}O_{22}K_6$:

		Berechnet.
30 At. Kohlenstoff	2293,05	27,54
48 - Wasserstoff	299,50	3,59
22 - Sauerstoff	2200,00	26,39
6 - Kali	3539,52	42,48
1 At. des Salzes	8332,07	100,00.

Die rationelle Formel wäre demnach ganz analog der des xylitsauren Kalis, indem sie eine Doppelverbindung darstellt von essigsaurem Kali mit essigsaurem Holzäther $= 6(C_4H_6O_3 + K) + (C_4H_6O_3 + C_2H_6O)$.

Neben diesem Kalisalze bildet sich bei der Einwirkung von Kalihydrat auf essigsauren Holzäther nichts anderes als Holzgeist. Selbst bei einem grossen Ueberschuss an Kalihydrat entstehen auch nach längerer Zeit keine weiteren Zersetzungsproducte. Wir brachten essigsauren Holzäther mit so viel Kalihydrat als möglich zusammen, und liessen das Gemenge, vor dem Zutritt der Luft geschützt, mehrere Tage lang stehen. Dessen ungeachtet blieb die abgeschiedene Salzmasse beinahe ganz weiss und löste sich vollständig in Wasser auf, während blofs einige Harzflocken zurückblieben, die sich immer bilden, wenn Holzgeist mit Kali in Berührung kommt.

In diesem Verhalten unterscheidet sich der essigsaure Holzäther sehr von dem Xylit, wie nun gezeigt werden soll.

* * *

Lässt man mehr Kalihydrat auf Xylit einwirken, als zur Bildung des xylitsauren Kalis nöthig ist, so entstehen mehrere neue Producte. Je nach der Menge und der Zeit aber, in der das Kali auf das Xylit einwirkt,

wird eins dieser Producte in grösserer Menge gebildet, während die andern zum Theil oder ganz zurücktreten.

Wir brachten eine grössere Menge von Kalihydrat mit Xylit zusammen, und liessen das Gemenge; vor Zutritt der Luft geschützt, mehrere Tage lang stehen. Die Masse bräunte sich stark, das im Anfang abgeschiedene Salz wurde schmierig und löste sich nach und nach fast ganz auf. Als wir das Gemenge mit Wasser vermischten, schied sich auf der Oberfläche der braun gefärbten Flüssigkeit eine bedeutende Quantität eines dunkelbraunen Oeles aus. Dasselbe wurde abgenommen, mehrmals mit Wasser geschüttelt und dann mit Wasser destillirt. Hierbei ging mit dem Wasser ein ätherisch riechendes, etwas gelb gefärbtes Oel über, während in der Retorte ein braunes Harz zurückblieb. Dieses wurde so lange wiederholt mit Wasser destillirt, bis mit diesem kein Oel mehr überging. Wir lösten es hierauf in Weingeist auf, in dem es sich sehr leicht löste, dunsteten die Lösung auf dem Wasserbade ein, und behandelten den geschmolzenen Rückstand noch längere Zeit auf demselben. Dieser stellte nun, nach dem Erkalten, ein rothbraunes zähes Harz dar, dessen Analyse folgendes Resultat gab:

0,277 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,790 = Kohlenstoff 0,2184

Wasser 0,238 = Wasserstoff 0,0264.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	78,85
Wasserstoff	9,53
Sauerstoff	11,62
	<hr/> 100,00.

Diesen Körper wollen wir Xylitharz nennen, wir werden weiterhin auf denselben zurückkommen.

Das mit Wasser von dem Harze abdestillirte Oel wurde von demselben abgenommen und für sich, mit dem

Thermometer darin, destillirt. Dabei stieg der Siedpunkt von 120° fortwährend bis über 200°. Das Uebergehende wurde in vier Portionen aufgesammelt, deren Analysen folgende Resultate gaben:

Erste Portion. 0,291 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,737 = Kohlenstoff 0,2038

Wasser 0,275 = Wasserstoff 0,0305.

Zweite Portion. 0,260 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,680 = Kohlenstoff 0,1880

Wasser 0,253 = Wasserstoff 0,0281.

Dritte Portion. 0,201 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,534 = Kohlenstoff 0,1477

Wasser 0,187 = Wasserstoff 0,0208.

Vierte Portion.

1) 0,145 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,408 = Kohlenstoff 0,1128

Wasser 0,134 = Wasserstoff 0,0149.

2) 0,203 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,574 = Kohlenstoff 0,1587.

Wasser 0,189 = Wasserstoff 0,0210.

In 100 Theilen sind also:

	I.	II.	III.	IV. 1.	IV. 2.
Kohlenstoff	70,04	72,31	73,48	77,45	78,18
Wasserstoff	10,48	10,77	10,30	10,28	10,34
Sauerstoff	19,48	16,92	16,22	12,27	11,48
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00.

Die drei ersten Portionen wurden wieder zusammen fractionirt destillirt, wobei das Uebergehende in verschiedenen Portionen aufgesammelt wurde, von denen wir die zwei ersten Portionen analysirten.

Erste Portion. 0,287 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,713 = Kohlenstoff 0,1971

Wasser 0,286 = Wasserstoff 0,0318.

Zweite Portion. 0,200 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,518 = Kohlenstoff 0,1432

Wasser 0,202 = Wasserstoff 0,0224.

In 100 Theilen sind also:

	I.	II.
Kohlenstoff	68,67	71,60
Wasserstoff	11,08	11,20
Sauerstoff	20,25	17,20
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Analysen zeigen, daß wir es mit einem Gemenge von verschieden zusammengesetzten Oelen zu thun hatten.

Wir ließen nun eine große Menge von Kalihydrat auf Xylit längere Zeit einwirken. Beim Verdünnen der Masse mit Wasser schied sich wieder das dunkelbraune Oel aus; allein in verhältnißmäßig geringerer Menge als im vorigen Falle. Wir trennten dasselbe von dem darin aufgelösten Xylitharze auf die angegebene Weise, und unterwarfen es hierauf einer fractionirten Destillation. Es fing erst etwas über 200° an zu kochen und destillirte ganz farblos über. Wir sammelten es in zwei Portionen auf, deren Analysen folgende Resultate gaben:

Erste Portion. 0,229 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,658 = Kohlenstoff 0,1819

Wasser 0,212 = Wasserstoff 0,0236.

Zweite Portion. 0,213 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,620 = Kohlenstoff 0,1714

Wasser 0,200 = Wasserstoff 0,0222.

In 100 Theilen sind also:

	I.	II.
Kohlenstoff	79,43	80,47
Wasserstoff	10,30	10,42
Sauerstoff	10,27	9,11
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Hier haben wir also ein Oel von beinahe constan-

ter Zusammensetzung, und wir werden weiter unten Gelegenheit haben, Analysen dieses Oels von anderen Bereitungen anzuführen, die mit den angegebenen übereinstimmen. Wir nennen diese eigenthümliche Substanz Xylitöl.

Wir behandelten ferner Xylit mit einer verhältnißmäßig geringeren Menge von Kalihydrat, als im ersten Falle angewandt wurde, auf die bekannte Weise. Hierbei wurde eine sehr bedeutende Quantität von Oel gebildet. Wir destillirten dasselbe nach der Trennung vom Harze wieder für sich, nahmen hierbei aber nur auf dasjenige Rücksicht, welches bis zu 120° überging, und sammelten es in zwei Portionen auf; der Siedpunkt begann schon etwas unter 100°. Das Destillat war ganz farblos und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

Erste Portion.

1) 0,357 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,860 = Kohlenstoff 0,2378
Wasser 0,358 = Wasserstoff 0,0398.

2) 0,271 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,647 = Kohlenstoff 0,1789
Wasser 0,258 = Wasserstoff 0,0287.

Zweite Portion. 0,241 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,588 = Kohlenstoff 0,1626
Wasser 0,236 = Wasserstoff 0,0262.

In 100 Theilen sind also:

	I. 1.	I. 2.	II.
Kohlenstoff	66,61	66,02	67,47
Wasserstoff	11,15	10,59	10,87
Sauerstoff	22,24	23,39	21,66
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Das untersuchte Oel ist nach den Analysen dieser verschiedenen Portionen eine eigenthümliche Substanz; dies wird noch vollkommen bestätigt durch die Analyse derselben

selben von einer zweiten Bereitung, bei der wir eine ziemlich große Menge erhalten hatten.

0,463 Substanz gaben:

Kohlensäure	1,119	= Kohlenstoff	0,3094
Wasser	0,462	= Wasserstoff	0,0513.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	66,82
Wasserstoff	11,08
Sauerstoff	22,10
	<hr/> 100,00.

Wir nennen diese Substanz, wegen ihrer ätherischen Eigenschaften, Xylitnaphtha.

Endlich ließen wir noch verhältnißmäßig weniger Kalihydrat auf Xylit einwirken, als wir bei der Darstellung des Xylitnaphtha angewandt hatten, und erhielten dabei ein Oel, das, nach bekannter Reinigung, schon vor 80° zu sieden begann. Wir sammelten zwei Portionen, von denen die erste um 80°, die zweite gegen 100° überging. Die erste Portion kam in ihren Eigenschaften mit dem unten zu beschreibenden Mesit überein. Die Analyse bewies vollständig die Identität dieser Körper:

Erste Portion.

1) 0,383 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,867	= Kohlenstoff	0,2397
Wasser	0,374	= Wasserstoff	0,0416.

2) 0,331 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,747	= Kohlenstoff	0,2066
Wasser	0,321	= Wasserstoff	0,0357.

Zweite Portion. 0,367 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,866	= Kohlenstoff	0,2394
Wasser	0,370	= Wasserstoff	0,0411.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	62,58	62,42	65,24
Wasserstoff	10,86	10,79	11,20
Sauerstoff	26,56	26,79	23,56
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die letzte Portion war hiernach ein Gemenge von Mesit mit Xylitnaphta. Die Analyse des auf diese Weise erhaltenen Mesits von einer zweiten Portion stimmt mit den angegebenen vollkommen überein.

0,521 Substanz gaben:

Kohlensäure	1,177 = Kohlenstoff	0,3255
Wasser	0,518 = Wasserstoff	0,0575.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	62,48
Wasserstoff	11,04
Sauerstoff	26,48
	<hr/> 100,00.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylit, xylitsaures Kali, Holzgeist, Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz entstehen können. Je nach der angewandten Menge von Kalihydrat und der Zeit der Einwirkung tritt der eine oder der andere dieser Körper hervor, und man kann in dieser Hinsicht vier Stadien unterscheiden.

Im ersten Stadium entsteht xylitsaures Kali und Holzgeist; im zweiten erscheint Mesit; im dritten tritt an die Stelle desselben die Xylitnaphta, und im vierten herrscht die Bildung des Xylitöls und des Xylitharzes vor. Wie die Substanzen, die in den verschiedenen Stadien gebildet werden, nach der Reihe unter Mitwirkung von Kalihydrat aus einander hervorgehen, wird weiter unten ausführlich behandelt werden.

Verhalten des Baryts, Kalks und Ammoniaks zu Xylit.

Baryt und Kalk, sowohl im wasserfreien wie im Hydratzustande, verändern den wasserfreien Xylit selbst nach längerer Zeit nicht.

Trocknes Ammoniakgas wird von wasserfreiem Xylit in bedeutender Menge absorhirt; allein dieser erleidet dadurch keine Veränderung.

Verhalten des Kaliums zu Xylit.

Beim Zusammenbringen von Kalium mit wasserfreiem Xylit findet eine sehr lebhaft e Einwirkung statt, bei der, wenn das Gefäß nicht sorgfältig abgekühlt wird, leicht Entzündung der Masse eintreten kann. Es scheidet sich sogleich, wie bei der Einwirkung des Kalihydrats auf Xylit, ein Salz aus; allein dieses wird bald gelb und dann braun, indem bei der schnellen Einwirkung des Kaliums gleich weitere Zersetzungsproducte entstehen. Hierbei findet nicht die geringste Entwicklung eines Gases statt. Wir brachten nach und nach so viel Kalium mit Xylit in Berührung, bis ein neuer Zusatz beinahe keine Wirkung mehr ausübte. Hierauf vermischten wir die dicke, schwarzbraune Masse mit Wasser, wobei sich auf der Oberfläche der rothbraunen Lösung eine bedeutende Menge eines schwarzbraunen Oeles abschied. Dasselbe wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt und dann mit Wasser einer Destillation unterworfen. Es blieb in der Retorte ein Harz zurück, das in allen seinen Eigenschaften mit dem Xylitharze übereinkam. Das überdestillirte, etwas gelblich gefärbte Oel wurde für sich destillirt, der Siedpunkt begann schon bei 80° , und stieg dann fortwährend bis über 200° . Das Destillat wurde in verschiedenen Portionen aufgefangen. Die erste Portion ging zwischen 80° und 92° über; ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung zufolge war sie Mesit.

0,383 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,860 = Kohlenstoff 0,2378
Wasser 0,363 = Wasserstoff 0,0403.

Die zweite Portion destillirte zwischen 92° und 130°, und kam in ihren Eigenschaften sowohl als in ihrer Zusammensetzung mit der Xylitnaphta überein.

0,304 Substanz gaben ;

Kohlensäure 0,740 = Kohlenstoff 0,2046
Wasser 0,290 = Wasserstoff 0,0322.

Die dritte Portion erschien zwischen 130° und 200°, und wurde nicht analysirt. Die letzte Portion destillirte etwas über 200° und bestand aus Xylitöl.

0,347 Substanz gaben:

Kohlensäure 1,000 = Kohlenstoff 0,2765
Wasser 0,323 = Wasserstoff 0,0359.

In 100 Theilen :

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	62,09	67,30	79,68
Wasserstoff	10,52	10,59	10,35
Sauerstoff	27,39	22,11	9,97
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Die von dem rohen Oele getrennte, braungefärbte, wässrige Flüssigkeit wurde in einem Destillationsapparate auf dem Wasserbade erhitzt, wobei etwas Xylit überging. Ob dieselbe noch Holzgeist enthalten hatte, konnte bei der so schwierigen Trennung dieser beiden Stoffe in so geringen Mengen nicht ausgemittelt werden. Eine kleine Menge von dem Rückstand destillirten wir auch auf freiem Feuer, es wurde aber dabei nichts Besonderes bemerkt. Den übrigen Theil des Rückstandes theilten wir in zwei Theile. Der eine Theil wurde mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Es ging ein stark saures Wasser über, das den Geruch der Essigsäure hatte, und auf dessen Oberfläche einige gelbliche Oeltropfen schwammen, welche sich aber beim Umschüt-

teln sogleich in der Flüssigkeit lösten. Diese wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt und die klare Lösung zur Trockniss eingedampft. Hierbei blieb eine bedeutende Quantität eines Salzes zurück, das noch durch eine gelbliche Substanz verunreinigt war, welche ihm einen unangenehmen Geruch mittheilte, und verursachte, daß es schwierig krystallisirte; durch wiederholte Behandlung des Salzes mit Weingeist konnte dieser färbende Stoff entfernt werden. Aus der wässrigen Lösung krystallisirte nun das Salz viel leichter als vorher und war nicht mehr gefärbt. Es kam in seinen Eigenschaften mit dem essigsauren Baryt überein. Das bei 120° getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgendes Resultat:

1) 0,543 Substanz gaben 0,415 kohlensauren Baryt = 0,3220 oder 59,30 Proc. Baryt.

2) 0,521 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,302	= Kohlenstoff	0,0835
Wasser	0,122	= Wasserstoff	0,0136.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	16,03
Wasserstoff	2,61.

59,30 Baryt halten 4,74 Kohlenstoff als Kohlensäure zurück.

In 100 Theilen enthält demnach das Salz:

Kohlenstoff	20,77
Wasserstoff	2,61
Sauerstoff	17,32
Baryt	59,30
	<hr/> 100,00.

Diese Analyse stimmt mit der Zusammensetzung des essigsauren Baryts überein.

Den anderen Theil der alkalischen Flüssigkeit übersättigten wir mit Essigsäure, wobei sich unter Entfärbung derselben eine höchst unbedeutende Menge eines gelblichweissen Körpers ausschied. Dieser schmolz auf dem Wasserbade zu einem schwarzen Harze zusammen, das

sich in Weingeist und Aether mit brauner Farbe löste. Die weingeistige Lösung röthete schwach Lackmus und hinterliess nach dem Verdunsten eine harte spröde Masse, welche sich wieder leicht in Kali löste. Die von dem Harze getrennte Flüssigkeit versetzten wir mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd; es schied sich dabei nichts aus, erst als Ammoniak zugesetzt wurde, entstand ein gelblichweisser flockiger Niederschlag. Dieser wurde auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen und hierauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess nach dem Verdunsten eine unbedeutende Quantität einer gelben festen Substanz, deren wässrige Lösung stark sauer reagirte, einen bitteren Geschmack besaß, mit Bleisalzen einen gelblichweissen, mit Quecksilberoxydulsalzen einen weissen Niederschlag, und mit den übrigen Metallsalzen keine Reaction hervorbrachte.

(Schluss im nächsten Heft.)

XII. *Darstellung metallischen Eisens auf nassem Wege; nach Hrn. Capitaine.*

Man tauche reines Zink in eine möglichst neutrale Lösung von Eisenchlorür; nach kurzer Zeit, besonders wenn man die Flüssigkeit zum Sieden bringt, wird das Zink brüchig und magnetisch, und zuletzt findet man nichts als ein zerreibliches Stück reines Eisen. Noch besser ist, das Zink an einen blanken Kupferstreifen zu löthen. Das Eisen lagert sich dann auf das Kupfer ab. Doch geht diese Fällung langsam vor sich. In beiden Fällen wird die Ausscheidung des Eisens von einer Wasserstoffentwicklung begleitet. (*Compt. rend. IX, p. 737.*)

XIII. Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak (*Sulphat-Ammon*).

von *Heinrich Rose*.

Als ich aus der Auflösung der Verbindung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks mit überschüssiger wasserfreier Schwefelsäure letztere vermittelt kohlensaurer Baryterde abzuscheiden versuchte, glückte es mir, aus der von der schwefelsauren und kohlensauren Baryterde getrennten Flüssigkeit Krystalle von bedeutender Grösse zu erhalten. Ich hielt diese für das krystallisirte wasserfreie schwefelsaure Ammoniak. Da ich nur eine geringe Menge davon erhalten hatte, so bestimmte ich sie nicht zu einer Analyse, sondern wandte dazu die nicht deutlich krystallisirten Massen an, welche beim Abdampfen über Schwefelsäure mit jenen Krystallen zugleich erhalten wurden. Ich fand in denselben nur 67,47 Proc. Schwefelsäure statt 70,03 Proc., die der Berechnung nach im wasserfreien schwefelsauren Ammoniak enthalten sind ¹⁾).

Nach dieser Zeit habe ich aus grösseren Mengen des wasserfreien sauren schwefelsauren Ammoniaks die freie Säure auf die oben angeführte Weise abgeschieden, und grössere Mengen der erwähnten Krystalle erhalten. Zugleich untersuchte ich auch genauer die Einwirkung des Wassers auf wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, das mit besonderer Sorgfalt bereitet worden und vollkommen neutral war. Ich überzeugte mich, dass wenn aus der Auflösung der sauren Verbindung die überschüssige Säure vermittelt kohlensaurer Baryterde abgeschieden worden ist, die neutral gewordene Auflösung sich eben so verhält, wie die Auflösung des unmittelbar durch

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII S. 474.

Behandlung von wasserfreiem Ammoniak mit wasserfreier Schwefelsäure erhaltenen vollkommen neutralen Salzes.

Ich fand indessen, daß die Auflösungen beider, was ich früher, wegen der geringen Mengen der angewandten Salze, nicht mit Sicherheit zu entdecken vermochte, nicht ein, sondern zwei verschiedene Salze von zum Theil sehr sonderbaren Eigenschaften und merkwürdiger Zusammensetzung enthielten.

Zugleich habe ich das neutrale wasserfreie schwefelsaure Ammoniak einer neuen Untersuchung hinsichtlich seiner Eigenschaften und Zusammensetzung unterworfen, und dabei einige Thatsachen gefunden, welche das ergänzen können, was ich in einer früheren Abhandlung über dieses Salz bekannt gemacht habe ¹⁾.

Das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak nenne ich aus Gründen, welche ich vor einiger Zeit erörtert habe, *Sulphat-Ammon* ²⁾. Die beiden Salze, welche aus der wässrigen Auflösung desselben erhalten werden, will ich einstweilen *Parasulphat-Ammon* und das *zerfließliche Salz* nennen. Die Benennungen Sulphat- und Parasulphat-Ammon gebe ich indessen nur für einstweilige. Ich nehme sie gern zurück, wenn die scharfsinnigen Ansichten des Hrn. R. Kane ³⁾ über die Natur des Ammoniaks allgemeineren Eingang finden sollten, nach welchen das Ammoniak als ein Amid des Wasserstoffs betrachtet werden muß. Nach dieser Hypothese können zwar gerade die Erscheinungen, welche die Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit dem Ammoniak gegen Reagentien zeigen, genügender als nach einer anderen Ansicht erklärt werden, was aber die zahlreichen Verbin-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXII S. 81.

2) Ebendasselbst, Bd. XXXXVII S. 475.

3) *Researches on the nature and constitution of the compounds of ammonia*; in den *Transact. of the royal Irish Academy*, Vol. XIX Pars I.

dungen des Ammoniaks mit Sauerstoffsäuren und Wasser betrifft, so kann auf diese die Ansicht von Berzelius, nach welcher in diesen Verbindungen das Oxyd des Ammoniums enthalten ist, weit einfacher und wahrscheinlicher angewandt werden, besonders weil dadurch diese Salze hinsichtlich der Zusammensetzung eine vollkommene Analogie mit den Salzen anderer Basen erhalten.

I Neutrales wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, Sulphat-Ammon.

Die meisten Eigenschaften dieser Verbindung habe ich in einer früheren Abhandlung angegeben; ich erwähnte namentlich dort ihres Verhaltens gegen Auflösungen von Salzen der Baryterde, des Bleioxyds, der Strontianerde und der Kalkerde, so wie auch gegen Platinchlorid. Andere Reagentien, welche in der Auflösung des schwefelsauren Ammoniumoxyds die Gegenwart des Ammoniaks sogleich anzeigen, zeigen dieselbe in einer Auflösung des Sulphat-Ammons nur unvollständig an. Um dies mit Sicherheit bestimmen zu können, wurden gleiche Gewichtstheile von einem sehr reinen Sulphat-Ammon und von schwefelsaurem Ammoniumoxyde in dem neunfachen ihres Gewichts Wasser aufgelöst, und beide Auflösungen mit denselben Reagentien geprüft. In einer geringeren Menge von Wasser löst sich das Sulphat-Ammon nicht vollständig auf.

Während eine Auflösung von schwefelsaurer Thonerde in kurzer Zeit Alaunkrystalle in der Auflösung des schwefelsauren Ammoniumoxyds hervorbrachte, wurden in der ersten Zeit keine Krystalle in der Auflösung des Sulphat-Ammons erzeugt. Nach längerer Zeit setzten sich auch in ihr einige Alaunkrystalle ab, doch die Menge derselben war bei weitem unbedeutender als die, wel-

che in der schwefelsauren Ammoniumoxydauflösung entstand.

Eine sehr concentrirte Auflösung von Weinstein-säure, welche in der schwefelsauren Ammoniumoxydauflösung bald einen starken krystallinischen Niederschlag hervorbrachte, brachte erst nach einiger Zeit eine viel geringere Fällung in der Auflösung des Sulphat-Ammons hervor. — Eine concentrirte Auflösung von Traubensäure, welche für Ammoniak ein weit empfindlicheres Reagens als die Weinsteinsäure ist, verhielt sich dieser ähnlich. Der Niederschlag, welcher durch sie in der schwefelsauren Ammoniumoxydauflösung hervorgebracht wurde, war weit bedeutender, als der, welcher sich in der Auflösung des Sulphat-Ammons zeigte.

Auch eine Auflösung von Kohlenstickstoffsäure (Pikrinsalpetersäure) verhält sich ähnlich. Sie brachte in der schwefelsauren Ammoniumoxydauflösung sogleich eine reichliche Fällung hervor, während in der Auflösung des Sulphat-Ammons dieselbe erst nach einiger Zeit, und minder reichlich sich zeigte.

Man sieht also, daß alle Reagentien, welche das Ammoniak aus der schwefelsauren Ammoniumoxydauflösung fällen, dasselbe aus der Auflösung des Sulphat-Ammons nur zum Theil und später niederschlagen.

Das Sulphat-Ammon erscheint als ein gleichförmiges, nicht krystallinisches Pulver. Auch unter dem Mikroskop erscheinen die feinen Körner desselben nicht krystallinisch; aber man sieht dabei deutlich, daß die Substanz kein Gemenge ist; denn alle Körner erscheinen unter dem Mikroskope vollkommen gleichartig.

Das Sulphat-Ammon zieht, wie andere pulverförmige Körper, Feuchtigkeit aus der atmosphärischen Luft an, und nimmt dadurch an Gewicht zu. Trocknet man aber ein solches Sulphat-Ammon im Wasserbade, so verliert es dieselbe, ohne sich sonst in seinen Eigen-

schaften verändert zu haben. Das getrocknete Salz, der Luft wiederum ausgesetzt, zieht eben so viel Feuchtigkeit an, als es im Wasserbade verloren hat.

Ich habe zwar schon früher die Analyse des Sulphat-Ammons mitgetheilt, ich habe es indessen für nöthig gehalten, dieselbe zu wiederholen, nachdem ich eine etwas beträchtliche Menge davon von der größten Reinheit zu weiter unten anzuführenden Versuchen bereitet hatte. Es ist, wie ich schon bei mehreren Gelegenheiten bemerkt habe, sehr schwer, eine nur einigermaßen bedeutende Quantität des Sulphat-Ammons von der größten Reinheit darzustellen. Die beste Probe der Reinheit ist, daß die wässrige Auflösung desselben das Lackmuspapier nicht nur nicht schwach röthet, sondern sogar etwas bläut, wiewohl ganz außerordentlich schwach, was daher rührt, daß man es in einem fest verschlossenen Gefäße aufbewahren muß, das mit Ammoniakgas gefüllt ist. Trocknet man das mit der Auflösung des Sulphat-Ammons befeuchtete Lackmuspapier an der Luft, so wird es geröthet, eine Eigenschaft, welche die Auflösung des Sulphat-Ammons mit der des schwefelsauren Ammoniumoxyds und fast aller auflöslicher ammoniakalischer Salze gemein hat.

1,399 Grm. des Sulphat-Ammons wurden mit einer Auflösung von Chlorbaryum versetzt; das Ganze bis zur Trockniss abgedampft, die trockne Masse bis zum anfangenden Rothglühen erhitzt, sodann mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser übergossen, wobei 2,851 Grm. schwefelsaure Baryterde ungelöst zurückblieben. Nur auf diese Weise ist es möglich, die in der Verbindung enthaltene Schwefelsäure vollkommen in schwefelsaure Baryterde zu verwandeln; die übrigens, auf diese Weise erhalten, sehr schwer zu filtriren ist. Sie geht, besonders beim Ausfüßen, milchicht durch's Filtrum, und nur durch wiederholtes Filtriren kann man erreichen, sie vollständig zu sammeln.

Die erhaltene Menge der schwefelsauren Baryterde entspricht 70,04 Proc. Schwefelsäure in dem Sulphat-Ammon, was so genau wie möglich mit dem aus der Formel $\ddot{S} + NH^3$ berechneten Schwefelsäuregehalte übereinstimmt, welcher 70,03 Proc. beträgt.

Die Resultate mehrerer anderer Analysen des Sulphat-Ammons, durch welche diese Zusammensetzung vollständig bestätigt wird, werden weiter unten angeführt werden.

II. Parasulphat-Ammon.

So nenne ich einstweilen das merkwürdige Salz, das aus der wässrigen Auflösung des Sulphat-Ammons durch Concentration derselben in großen, ausgebildeten Krystallen anschießt, und auch aus der Verbindung des Sulphat-Ammons mit wasserfreier Schwefelsäure auf eine schon oben erwähnte Weise erhalten werden kann. Es sind die Krystalle dieser Verbindung, welche mein Bruder in diesen Annalen, Bd. XLVII S. 476 beschrieben hat.

Man erhält diese Krystalle aus der Auflösung, wenn man dieselbe durch's Abdampfen concentrirt. Da aber die Auflösung des Sulphat-Ammons durch längeres Erhitzen wie die des schwefelsauren Ammoniumoxyds schwach sauer wird, und dann etwas freie Schwefelsäure enthält, durch welche die Eigenschaften dieser Verbindung oft nicht deutlich erkannt werden können, so ist es zweckmäßiger die Auflösung des Sulphat-Ammons über concentrirter Schwefelsäure im luftleeren Raume abzudampfen. Will man schöne ausgebildete Krystalle erhalten, so muß das Abdampfen zuletzt langsam geschehen.

Später als dieses schießt beim ferneren Abdampfen der Mutterlauge ein anderes Salz an, das sich in seinen Eigenschaften zwar wesentlich von den großen Krystallen unterscheidet, aber schwer von ihnen vollkommen zu trennen ist, besonders wenn man nicht etwas bedeu-

tende Mengen des Sulphat-Ammons behandelt hat. Dieses Salz zieht Feuchtigkeit aus der Luft an, was bei den Krystallen des Parasulphat-Ammons nicht der Fall ist, welche sich, wenn sie vollkommen trocken sind, der Luft ausgesetzt, nicht verändern. Von diesem zerfließlichen Salze wird im folgenden Abschnitt die Rede seyn.

Das Parasulphat-Ammon ist etwas leichter auflöslich als das Sulphat-Ammon. Die Auflösung desselben verhält sich gegen Lackmuspapier neutral. Auch längere Zeit auf die Weise aufbewahrt, daß nichts von ihr verdampfen und aus ihr krystallisiren kann, erhält sie sich neutral. Wird indessen das Salz mit Wasser befeuchtet, so bekommt es nach nicht sehr langer Zeit die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Die Auflösung hat dann andere Eigenschaften, und verhält sich gegen Reagentien auf eine andere Weise, als die Auflösung des vorher nicht befeuchteten Salzes.

Die saure Reaction, welche das Salz durch's Befeuchten erhält, rührt wohl daher, daß durch's Wasser etwas Ammoniak ausgetrieben wird und sich verflüchtigt. Indessen scheint die Kohlensäure der atmosphärischen Luft von einigem Einfluß dabei zu seyn; denn wenn eine Auflösung des Parasulphat-Ammons in der Kälte über Schwefelsäure beim Zutritt der Luft langsam abgedampft wird, so reagirt die Mutterlauge oft ziemlich sauer, was nicht der Fall ist, wenn das Abdampfen unter gleichen Umständen im leeren Raume geschieht.

Wenn man dieses Salz durch Krystallisation erhalten hat, so muß man die erhaltenen Krystalle desselben von der Mutterlauge nicht durch Abspülen mit etwas Wasser zu reinigen suchen, sondern nur durch Abtrocknen mit Löschpapier.

Was das Parasulphat-Ammon besonders charakterisirt und vom Sulphat-Ammon unterscheidet, ist, daß die Auflösung des trocknen Salzes die Baryterde- und Bleioxydsalze nicht trübt, selbst wenn sie auch sehr lange

Zeit damit in Berührung gelassen wird. Diese Eigenschaft wird indessen bisweilen schwerer bemerkbar, theils wenn die Krystalle etwas von der Mutterlauge enthalten, aus welcher sie angeschossen und deshalb durch das zerfließliche Salz verunreinigt sind, theils wenn sie befeuchtet einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen sind, und dann mit Wasser eine Auflösung geben, welche das Lackmuspapier röthet. In beiden Fällen bringen die Auflösungen des Salzes sogleich Fällungen in Baryterde- und Bleioxydsalzen hervor.

Setzt man zu der Auflösung des Parasulphat-Ammons Chlorwasserstoffsäure und eine Chlorbaryumauflösung, so bleibt die Auflösung ebenfalls vollkommen klar, auch selbst nach einiger Zeit. Nach ungefähr 12 Stunden bildet sich indessen in diesem Falle eine Fällung von schwefelsaurer Baryterde, was nicht bei Abwesenheit von Säure der Fall ist.

Durch die Eigenschaft, die Baryterdeauflösungen nicht in der Kälte zu fällen, ähnelt das Parasulphat-Ammon sehr der von Regnault dargestellten Verbindung, welche er durch Sättigung eines von ihm entdeckten schwefelsauren Schwefelchlorids $S\text{Cl}^3 + 2\ddot{S}(\ddot{S}\text{Cl})$ mit wasserfreiem Ammoniak erhalten hatte ¹⁾, und welche er als ein Gemenge von Salmiak mit einem Sulfamid ($\ddot{S}\text{NH}^2$) betrachtet. Die Auflösung dieses Gemenges giebt, nach Regnault, keine Trübung mit Auflösungen von Baryterdesalzen, auch wenn sie lange damit in Berührung ist. Es war Regnault nicht möglich, durch Krystallisation dieses Sulfamid vom Salmiak zu trennen, — Uebrigens bemerkt Regnault, dafs die von ihm dargestellte Verbindung sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, was, wie schon oben bemerkt worden, bei den Krystallen des Parasulphat-Ammons nicht der Fall

1) *Annales de chimie et de physique*, T. LXIX p. 170.

ist. Auch das Sulphat-Ammon zerfließt nicht an der Luft.

Indessen auch die Resultate der Analyse zeigen, daß die Krystalle nicht als ein wasserfreies Sulfamid betrachtet werden können. — 1,014 Grm. derselben, im Wasser aufgelöst, wurden mit Chlorbaryumauflösung versetzt, und gekocht. Durch's Kochen entstand nach einiger Zeit ein Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde, doch weit langsamer und minder bedeutend, als dies unter gleichen Umständen durch eine Auflösung von Sulphat-Ammon erfolgt wäre. Das Ganze wurde bis zur Trocknis verdampft; der Rückstand bis zum anfangenden Glühen erhitzt, hinterließ nach der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser 2,065 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Dies entspricht 70,00 Proc. Schwefelsäure in der Verbindung.

Das Resultat dieser Analyse zeigt so genau wie möglich, daß die erhaltenen Krystalle dieselbe procentische Zusammensetzung wie das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak oder das Sulphat-Ammon besitzen. Würde in einem wasserfreien Sulfamid, $\text{S}\cdot\text{N}\cdot\text{H}^2$, der Schwefel vollständig in Schwefelsäure verwandelt, so würde man 83,08 Procent Schwefelsäure vom angewandten Sulfamid erhalten.

1,001 Grm. Krystalle vom Parasulphat-Ammon, die zu einer andern Zeit dargestellt worden waren, gaben, auf die angeführte Weise behandelt, 2,047 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Dies entspricht 70,29 Proc. Schwefelsäure in der Verbindung.

Wenn man die von mir dargestellten Krystalle, wegen der Aehnlichkeit mit der Regnault'schen Verbindung, für ein Sulfamid halten wollte, so müßten sie als ein wasserhaltiges Sulfamid angesehen werden, $\text{S}\cdot\text{N}\cdot\text{H}^2 + \text{H}$. Da indessen die Existenz der wasserhaltigen Amide nicht mit Bestimmtheit erwiesen ist, und sie in mancher Hin-

sicht sogar unwahrscheinlich erscheint, so habe ich die Krystalle, wegen ihrer gleichen procentischen Zusammensetzung mit dem Sulphat-Ammon, *Parasulphat-Ammon* oder *Parasulphammon* genannt.

In der Auflösung des Parasulphat-Ammons wird durch Reagentien das Ammoniak noch unvollständiger gefällt, als in der Auflösung des Sulphat-Ammons. In gleich concentrirter Auflösung (1 Theil der Salze in 9 Theilen Wasser) zeigt eine sehr concentrirte Auflösung von *Weinsteinsäure* auch nach mehreren Tagen in der Auflösung des Parasulphat-Ammons keine Bildung von saurem weinsteinsäuren Ammoniak, während in der des Sulphat-Ammons eine, wiewohl nicht reichliche Fällung hervorgebracht wird. Eine concentrirte Auflösung von *Traubensäure* bringt indessen, zwar nicht sogleich, aber nach einiger Zeit einen sehr geringen krystallinischen Niederschlag in der Auflösung des Parasulphat-Ammons hervor, der indessen bei weitem unbedeutender ist, als der, welcher unter gleichen Umständen sich in der Auflösung des Sulphat-Ammons erzeugt. — Auflösungen von Platinchlorid, Kohlenstickstoffsäure, und von schwefelsaurer Thonerde verhalten sich gegen die Auflösung des Parasulphat-Ammons wie gegen die des Sulphat-Ammons.

Eben so wenig wie in der Auflösung des Parasulphat-Ammons die Gegenwart der Schwefelsäure durch Baryterde- und Bleioxydauflösungen angezeigt werden kann, eben so wenig geschieht dies, wie dies vorherzusehen ist, durch Auflösungen von Strontianerde- und Kalkerdosalzen.

Ich habe lange angestanden, die Krystalle des Parasulphat-Ammons für wesentlich verschieden vom Sulphat-Ammon, und für etwas anderes als für den krystallinischen Zustand desselben zu halten. Es ist nämlich bekannt, wie schwer es ungeachtet aller angewandten Mühe ist, die Schwefelsäure vollkommen wasserfrei zu erhalten. Enthält dieselbe indessen auch nur eine Spur von Schwe-

Schwefelsäurehydrat, so bildet sich bei der Sättigung mit trockenem Ammoniakgas eine entsprechende Spur von schwefelsaurem Ammoniumoxyd, und da die Baryterdeauflösung ein so überaus empfindliches Fällungsmittel für Schwefelsäure ist, so wäre es leicht möglich, daß die Auflösung des Sulphat-Ammons nur deshalb in der Kälte durch die Baryterdeauflösung getrübt wird, weil sie mit etwas schwefelsaurem Ammoniumoxyd verunreinigt wäre.

Nun verhält sich zwar die Auflösung des Parasulphat-Ammons, außer gegen Baryterde- und Bleioxydauflösungen, auch gegen andere Reagentien, namentlich gegen Weinsäure und Traubensäure etwas von der des Sulphat-Ammons verschieden, auch ist letzteres etwas schwerlöslicher als das Parasulphat-Ammon; es wird auch ferner das Sulphat-Ammon im befeuchteten Zustand nicht so leicht sauer; aber alle diese Umstände sind von zu geringem Gewichte, um entschieden das Parasulphat-Ammon als eine von dem Sulphat-Ammon verschiedene, isomere Substanz halten zu können.

Was mich hierzu bewog, waren folgende Thatfachen. Ist zu einer Auflösung von reinem Sulphat-Ammon in der Kälte eine neutrale Chlorbaryumauflösung, aber keine freie Säure gesetzt worden, und hat man, nachdem die entstandene schwefelsaure Baryterde sich vollständig abgesetzt hat, ungefähr nach einer halben oder ganzen Stunde, dieselbe abfiltrirt, so fängt, in der Kälte und ohne daß man die Temperatur zu erhöhen braucht, nach mehreren Stunden die vollkommen klare Flüssigkeit sich von selbst zu trüben und schwefelsaure Baryterde abzusetzen an. Wird die trübe Flüssigkeit filtrirt, so wird sie nach dem Filtriren wiederum trübe. — Dies ist durchaus nicht bei der Auflösung des Parasulphat-Ammons der Fall; diese bleibt in der Kälte nach dem Zusatz von Chlorbaryumauflösung, wenn keine freie Säure hinzugefügt worden ist, vollkommen klar, auch wenn sie

sehr lange, mehrere Monate hindurch, aufbewahrt wird. Es wurden zu diesen Versuchen gleiche Gewichte von den beiden isomeren Substanzen in derselben Menge von Wasser aufgelöst, und mit derselben Menge von Chlorbaryumauflösung versetzt.

Ich halte dieses Verhalten für einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Substanzen. Aber auch folgende Reihe von Versuchen spricht ebenfalls entschieden für diese Verschiedenheit.

1,516 Grm. von einem sehr reinen Sulphat-Ammon wogen nach dem Trocknen im Wasserbade 1,484 Grm. Als pulverförmige Substanz hatte sie etwas Feuchtigkeit angezogen, welche sie leicht im Wasserbade, wie dies schon oben bemerkt worden ist, verliert. Das Salz wurde in kaltem Wasser, ohne Zusatz einer Säure, aufgelöst, und in der Kälte mit neutraler Chlorbaryumauflösung versetzt. Nach einer Stunde wurde die abgesetzte schwefelsaure Baryterde abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgetüft; nur zuletzt wurde zum völligen Aussüßsen warmes Wasser angewandt. Sie betrug 0,784 Grm., 18,16 Procent Schwefelsäure im Salze entsprechend. Die filtrirte Auflösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, und darauf bis zur Trockniss abgedampft; der trockne Rückstand, schwach geglüht, gab, mit Wasser und etwas Chlorwasserstoffsäure behandelt, 2,209 Grm. schwefelsaurer Baryterde, 51,16 Proc. Schwefelsäure entsprechend. Die Menge der in der Substanz enthaltenen Schwefelsäure beträgt also 69,32 Proc., also sehr nahe der Menge, die der Berechnung nach im Sulphat-Ammon enthalten ist.

Würden nun jene, in der Kälte gefällten 18,16 Procent Schwefelsäure von einer Einnengung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd im Sulphat-Ammon herrühren, so entsprächen sie 30,01 Proc. schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Die durch Abdampfen erhaltenen 51,16 Proc. Schwefelsäure würden aber 73,05 Proc. Sulphat-Ammon

entsprechen; es ergiebt sich also hierbei ein Ueberschuss von 3,06 Proc., welcher zufolge der Analyse nicht denkbar ist.

Noch beweisender für die Verschiedenheit des Sulphat-Ammons und des Parasulphat-Ammons sind zwei andere Untersuchungen von demselben Sulphat-Ammon, welches zu letzterer Analyse gedient hatte. — 1,665 Grm. von demselben, nicht im Wasserbade getrocknet, und daher 1,630 Grm. getrocknetem Sulphat-Ammon entsprechend, gaben, kalt aufgelöst, mit Chlorbaryumauflösung 1,063 Grm. schwefelsaure Baryterde, die eine halbe Stunde nach ihrer Bildung filtrirt wurde, 22,41 Proc. Schwefelsäure im Salze entsprechend. — 1,351 Grm. von derselben Menge, 1,323 Grm. der getrockneten Substanz entsprechend, gaben auf gleiche Weise 0,904 Grm. schwefelsaure Baryterde, welche eine Stunde nach ihrer Bildung filtrirt wurde, oder 23,49 Proc. Schwefelsäure. In beiden Fällen wurde die schwefelsaure Baryterde, die durch's Abdampfen erhalten wird, nicht bestimmt.

Man sieht hieraus, wie verschiedene Mengen von Schwefelsäure aus der Auflösung des Sulphat-Ammons in der Kälte durch Chlorbaryumauflösung gefällt werden. Die drei angewandten Mengen waren von einer Bereitung und von ganz gleicher Beschaffenheit, sie waren auch zu derselben Zeit abgewogen worden. Offenbar hängt die grössere oder geringere Menge der schwefelsauren Baryterde, welche man in der Kälte durch eine Baryterdeauflösung aus der Auflösung des Sulphat-Ammons erhält, nicht nur davon ab, wie schnell dieselbe nach der Bildung filtrirt wurde, sondern auch in wie vielem Wasser das Sulphat-Ammon aufgelöst worden ist, und von welcher Concentration die angewandte Chlorbaryumauflösung war.

Wollte man bei den zuletzt angeführten Untersuchungen annehmen, dass die in der Kälte aus dem Sulphat-Ammon gefällte Schwefelsäure von schwefelsaurem

Ammoniumoxyde herrühre, so würde man auf Widersprüche stoßen, die noch größer sind, als die, welche sich aus dem Resultate der zuerst angeführten Analyse ergeben. Denn 22,41 Th. Schwefelsäure würden 37,03 Th. schwefelsaurem Ammoniumoxyde entsprechen. Da nun die verschiedenen Analysen des Sulphat-Ammons sehr beständig einen Gehalt von 70,03 Proc. Schwefelsäure oder sehr nahe demselben ergeben haben, so würden durch fernere Behandlung noch 47,62 Proc. Schwefelsäure erhalten worden seyn, welche 68,00 Th. Sulphat-Ammon entsprechen. Dann aber würden die Mengen des schwefelsauren Ammoniumoxyds und des Sulphat-Ammons 105,03 Proc. betragen, also die Untersuchung einen Ueberschuß von 5,03 Proc. ergeben haben.

Bei der zuletzt angeführten Untersuchung des Sulphat-Ammons sind in der Kälte 23,49 Proc. Schwefelsäure erhalten worden. Wenn diese 38,81 Theilen schwefelsaurem Ammoniumoxyd entsprechen sollten, und 46,54 Theile Schwefelsäure, die durch Abdampfen hätten erhalten werden können, 66,46 Th. Sulphat-Ammon, so würde die Analyse einen Ueberschuß von 5,27 Proc. gegeben haben.

III. Das zerfließliche Salz.

Dieses Salz ist, wie schon oben bemerkt wurde, in der Mutterlauge enthalten, aus welcher sich das Parasulphat-Ammon durch Krystallisation ausgeschieden hat. Dampft man dieselbe im luftleeren Raume über Schwefelsäure zur Trockniss, so erhält man undeutliche Krystalle, oder nur warzenförmige Krystallrinden, welche mit der Zeit an der Luft feucht werden und endlich zerfließen.

Es ist sehr schwer, dieses Salz vollkommen frei vom Parasulphat-Ammon zu erhalten. Es ist zwar leichtlöslicher als dasselbe, aber das Parasulphat ist auch nicht

sehr schwerlöslich, so daß bei kleinen Mengen die Trennung unmöglich ist. Bei größeren Mengen habe ich dieselbe auf die Weise bewirkt, daß ich die über concentrirter Schwefelsäure im luftleeren Raume zur Trockniß abgedampfte Mutterlauge zum Theil an der Luft zerfließen liefs; auch wohl zu demselben einige wenige Tropfen Wasser hinzufügte, diese mit demselben lange in Berührung liefs, und den sehr geringen Theil, der hierdurch vom Salze aufgelöst wurde, wiederum wie früher zur Trockniß abdampfte und dasselbe zur Untersuchung anwandte.

Wenn die Auflösung des Salzes Parasulphat-Ammon enthält, und sie sehr langsam über Schwefelsäure, nicht im luftleeren Raume, abgedampft worden ist, so werden, wenn die Krystalle des letzteren sich ausgeschieden haben, diese im feuchten Zustand, wie schon oben bemerkt worden ist, leicht sauer, und daher reagirt auch die Auflösung des zerfließlichen Salzes sauer. Man muß dann aus der vollständig bis zur Trockniß verdampften Masse die Krystalle des Parasulphat-Ammons so viel wie möglich aussuchen, das zerfließliche Salz in Wasser auflösen, zu der Auflösung kohlensaure Baryterde setzen, um die freie Säure zu entfernen, und die Auflösung von Neuem über Schwefelsäure, aber im luftleeren Raume, abdampfen.

Das Salz krystallisirt so undeutlich, daß die Krystallform desselben nicht bestimmt werden kann., Es bildet gewöhnlich nur Rinden; bemerkt man in denselben Krystalle mit glänzenden Flächen, so gehören diese dem Parasulphat-Ammon an.

Die Auflösung des Salzes trübt eine Baryterdesalzauflösung sogleich, aber wie bei der Auflösung des Sulphat-Ammons wird lange nicht die ganze Menge der im Salze enthaltenen Schwefelsäure dadurch als schwefelsaure Baryterde abgeschieden. Wird zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so fällt in der Kälte mehr

schwefelsaure Baryterde als ohne Zusatz dieser Säure. — Eine Auflösung von Chlorstrontium bringt in der Auflösung dieses Salzes sogleich keine Fällung hervor, wenn sie nicht sehr concentrirt ist, in welchem Falle sogleich ein Niederschlag entsteht. Hierdurch unterscheidet sich die Auflösung dieses Salzes von der des Sulphat-Ammons. Werden gleiche Mengen beider Salze in gleichen Mengen von Wasser gelöst, so werden beide Auflösungen durch verdünnte Strontianerdesalzauflösung nicht gefällt; nach einiger Zeit entsteht indessen, wenn das Reagens nicht zu sehr verdünnt ist, in der Auflösung des zerfließlichen Salzes ein Niederschlag, während die des Sulphat-Ammons klar bleibt.

Eine Auflösung von essigsauerm Bleioxyd trübt die Auflösung des zerfließlichen Salzes auf ähnliche Weise wie die des Sulphat-Ammons. Auch eine Chlorcalciumauflösung verhält sich gegen beide Auflösungen gleich; sie trübt beide nicht.

Auflösungen von Platinchlorid, von schwefelsaurer Thonerde, von Weinsteinsäure, von Traubensäure und von Kohlenstickstoffsäure verhalten sich gegen eine Auflösung des zerfließlichen Salzes wie gegen die des Sulphat-Ammons.

Es ist schwer zu vermeiden, daß die Auflösung des Salzes nicht schwach sauer auf Lackmuspapier reagirt, aber diese Reaction ist, wenn das Salz vorsichtig dargestellt worden ist, in einem hohen Grade unbedeutend.

Das Salz wurde, nachdem es durch Abdampfung im luftleeren Raume aus der Auflösung erhalten worden war, so lange im Wasserbade getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verlor.

1,597 Grm. des getrockneten Salzes, in Wasser aufgelöst, gaben, in der Kälte 24 Stunden mit Chlorbarytmauflösung in Berührung gelassen, 0,326 Grm. schwefelsaurer Baryterde. Die davon abfiltrirte Auflösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, zur Trockniß

abgedampft, der Rückstand bis zum anfangenden Glühen erhitzt, darauf mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser behandelt. Die Menge der nun erhaltenen schwefelsauren Baryterde betrug 2,654 Grm. Die Menge der in der Kälte gefällten schwefelsauren Baryterde betrug also kaum ein Achtel von der, welche bei der ferneren Behandlung erhalten worden war; und beide Mengen machen 64,14 Proc. Schwefelsäure im Salze aus. Diefs entspricht am meisten einer Verbindung, in welcher wasserfreies schwefelsaures Ammoniak mit $\frac{1}{2}$ Atom Wasser verbunden ist. Eine nach der Formel $\ddot{\text{S}}\text{NH}^3 + \frac{1}{2}\text{H}$ berechnete Zusammensetzung enthält im Hundert:

Schwefelsäure	64,93
Ammoniak	27,79
Wasser	7,28
	<hr/>
	100,00.

Bei einer Wiederholung der Untersuchung mit einem zu einer anderen Zeit bereiteten Salz, das durch Auflösung von reinem Sulphat-Ammon erhalten worden war, erhielt ich aus 1,385 Grm. in der Kälte, nachdem zu der Auflösung Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryumauflösung gesetzt worden war, 1,469 Grm. schwefelsaurer Baryterde; die davon abfiltrirte Flüssigkeit, gab, nach Abdampfung, Glühen des trocknen Rückstands, und Behandlung desselben mit Wasser und etwas Chlorwasserstoffsäure, noch 1,172 Grm. schwefelsaure Baryterde. Man sieht hieraus, dass aus der Auflösung des Salzes in der Kälte weit mehr Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde erhalten werden kann, wenn dieselbe mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, als wenn diefs nicht der Fall ist.

Die beiden Mengen der erhaltenen schwefelsauren Baryterde entsprechen 65,54 Proc. Schwefelsäure im Salze. Der geringe Ueberschuss rührt gewiss davon her, dass das Salz etwas vom Parasulphat-Ammon enthielt, weil

dasselbe aus einer nicht sehr beträchtlichen Menge von Sulphat-Ammon bereitete worden war.

Als ich vor einiger Zeit zuerst die Krystalle des Parasulphat-Ammons darstellte, und zwar in ziemlich geringer Menge, untersuchte ich, da ich die wenigen Krystalle zu einer Analyse nicht aufopfern wollte, die zur Trockniss abgedampften, nicht deutlich krystallisirten Massen, welche aus einer Mischung des zerfließlichen Salzes mit Parasulphat-Ammon bestehen mußten ¹⁾. Die Untersuchung hat dies auch in sofern bestätigt, als ich in der zur Untersuchung angewandten Substanz 67,47 Proc. Schwefelsäure fand.

Das wasserhaltige Sulphat-Ammon entspricht ganz einem Salze, welches ich bei der Untersuchung der Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak dargestellt habe ²⁾, und das aus wasserfreiem kohlensauren Ammoniak mit einem halben Atome Wasser besteht, oder nur mit der Hälfte des Wassers, die nöthig ist, um das Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln. Dasselbe findet auch bei dem wasserhaltigen Sulphat-Ammon statt. Bei jenem kohlensauren Salze habe ich die Ansicht aufgestellt, daß man es sich als eine Verbindung von Carbonat-Ammon mit kohlensaurem Ammoniumoxyd denken kann. Dieselbe Ansicht kann man auch auf das wasserhaltige Sulphat-Ammon anwenden, und dasselbe als eine Verbindung von Sulphat-Ammon mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd, $\ddot{S}NH^3 + \ddot{S}NH^4$, betrachten. — Das Salz könnte auch entstehen, wenn das erste Hydrat der Schwefelsäure, $2\ddot{S} + \ddot{H}$, das im Nordhäuser Vitriolöl enthalten ist, mit trockenem Ammoniakgas gesättigt würde.

Das zerfließliche Salz entsteht unstreitig aus dem Parasulphat-Ammon, wenn dasselbe im Wasser aufgelöst wird und längere Zeit mit demselben in Berührung

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVII S. 474.

2) Ebendasselbst, Bd. XXXXVI S. 373.

ist. Werden sehr reine Krystalle des Parasulphat-Ammons, welche ganz rein vom zerfließlichen Salze sind, im Wasser aufgelöst und über Schwefelsäure im luftleeren Raume abgedampft, so erhält man immer, neben Krystallen des Parasulphat-Ammons, eine beträchtliche Menge des zerfließlichen Salzes.

Da die Krystalle des Parasulphat-Ammons im mit Wasser befeuchteten Zustande an der Luft nach einiger Zeit sauer werden, so schien es mir von Interesse, die Veränderung zu untersuchen, die sie dadurch erleiden. Ausgezeichnet reine Krystalle des Salzes wurden zerrieben, und einige Stunden hindurch befeuchtet, wodurch sie anfangen sauer zu reagiren, worauf sie im Wasserbade vollständig getrocknet wurden. 1,216 Grm. derselben wurden in der Kälte in Wasser aufgelöst. Die Auflösung röthete das Lackmuspapier, wiewohl nicht sehr stark, und gab einen Niederschlag mit Chlorbaryumauflösung. Nach der schon oft erwähnten Methode erhielt ich 2,410 Grm. schwefelsaurer Baryterde, 68,13 Proc. Schwefelsäure im Salze entsprechend. Es ergibt sich aus diesem Resultate, daß das Parasulphat-Ammon durch das Befeuchten mit Wasser zum Theil in das zerfließliche Salz übergegangen war. Die saure Reaction rührte von freiem Schwefelsäurehydrat her.

Es ergibt sich aus diesen Untersuchungen, daß zwar das Sulphat-Ammon sich ohne Zersetzung im Wasser aufzulösen scheint, daß aber, wenn die Auflösung desselben zur Krystallisation gebracht wird, die erhaltenen Krystalle bei gleicher Zusammensetzung mit dem Sulphat-Ammon doch viele von diesem verschiedene Eigenschaften zeigen. In der Auflösung des Sulphat-Ammons werden durch Einwirkung von gewissen Reagentien die Bestandtheile des Wassers leichter von demselben aufgenommen, und die Verbindung verwandelt sich daher

leichter, als dieß bei dem krystallisirten Sulphat-Ammon oder dem Parasulphat-Ammon der Fall ist, das der Einwirkung jener Reagentien mehr widersteht. Man könnte den Zustand des Sulphat-Ammons und den des Parasulphat-Ammons mit dem glasartigen und dem krystallisirten Zustand gewisser Körper vergleichen, in welchem dieselben verschiedene Eigenschaften zeigen, doch bei keinem zeigen die Auflösungen sich so verschieden, wie bei denen der beiden Modificationen des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks.

Die Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit dem Ammoniak können, nach Kane, ganz dem Hydrate der Schwefelsäure analog betrachtet werden. Nimmt man nach ihm an, daß das Ammoniak ein Amid des Wasserstoffs sey, und daß Amid auf ähnliche Weise sich mit andern Körpern verbindet, wie Sauerstoff und Chlor, so wird dadurch das Amid des Wasserstoffs ein Körper, der dem Oxyd und dem Chlorid des Wasserstoffs analog ist. Wenn aber Schwefelsäure mit Wasser oder andern Sauerstoffbasen verbunden ist, so kann sie ganz andere Eigenschaften besitzen, als wenn sie mit dem Amide des Wasserstoffs vereinigt ist. — Wir haben überhaupt in neuerer Zeit eine große Menge von Fällen kennen gelernt, in welchen die Schwefelsäure, wenn sie mit gewissen Substanzen, z. B. mit Aethyloxyd und andern Körpern organischen Ursprungs, verbunden ist, Eigenschaften verliert, durch welche man sie früher vorzugsweise zu charakterisiren pflegte, namentlich die, mit Baryterdesalzlösungen einen unlöslichen Niederschlag zu bilden.

So ungezwungen aber auch diese Ansicht ist, so gezwungen hingegen ist die Erklärung, welche Kane über die Verbindungen des Ammoniaks mit wasserhaltigen Sauerstoffsäuren giebt. Diese werden bekanntlich von Berzelius für Salze des Ammoniumoxyds gehalten, und durch diese Ansicht erklärt sich so höchst einfach die

Analogie dieser Salze mit denen, welche durch andere Sauerstoffbasen gebildet werden, so wie auch besonders die Isomorphie einiger Kali- und Ammoniumoxydsalze, daß sie schnell fast allgemein angenommen worden ist. Nach Kane hingegen besteht diese zahlreiche Klasse von ammoniakalischen Salzen aus Verbindungen von Säuren mit zwei Basen, dem Oxyde und dem Amide des Wasserstoffs, und das schwefelsaure Ammoniumoxyd wird dadurch analog vielen schwefelsauren Salzen, welche bei höherer Temperatur ein Atom Wasser zurückhalten. Aber gerade die große Analogie und die Isomorphie dieser ammoniakalischen Salze mit den Kalisalzen wird durch Kane's Ansicht, statt hervorgehoben zu werden, in den Hintergrund gedrängt. Auch Graham erklärt sich, so viel gerechte Anerkennung er der Theorie von Kane zollt, aus ähnlichen Gründen für die Ansicht von Berzelius ¹).

Ich will hier hinsichtlich der Verbindungen der Schwefelsäure mit dem Ammoniak auf eine Analogie des letzteren mit dem Kohlenwasserstoff im Maximum von Kohle (Elayl oder Aetherol nach Berzelius) aufmerksam machen, die schon vor sehr langer Zeit von Dumas hervorgehoben wurde ²). Das Elayl und das Ammoniak geben, mit Wasserstoff verbunden, das eine das hypothetische Radical Aethyl, das andere das nicht minder hypothetische Radical Ammonium, beide Radicale können sich mit Schwefel, Chlor, Brom und Jod verbinden; mit den Bestandtheilen des Wassers vereinigt, giebt das eine die Base Aethyloxyd, das andere die Base Ammoniumoxyd; beide Basen verbinden sich mit trocknen Sauerstoffsäuren. Sowohl Kohlenwasserstoff im Maximum, als auch Ammoniak verbinden sich unmittelbar mit wasserfreier Schwefelsäure; eben so verbin-

1) *Elements of chemistry*, by Th. Graham, p. 417.

2) *Poggendorff's Annalen*, Bd. XII. S. 452.

det sich diese Säure mit dem Aethyloxyd, welche Verbindung in der Schwefelweinsäure und in den schwefelweinsäuren Salzen enthalten ist, und mit dem Ammoniumoxyd. Die Schwefelsäure giebt sowohl mit dem Elayl (oder vielmehr mit dem Aetherol) als auch mit dem Ammoniak Verbindungen, die so viel Wasser oder die Bestandtheile desselben enthalten, daß dadurch nur die Hälfte des Kohlenwasserstoffs und des Ammoniaks in Aethyloxyd und in Ammoniumoxyd verwandelt werden kann. Erstere Verbindung ist das Weinöl (das schwefelsaure Aethyloxyd-Aetherol); letztere das zerfließliche Salz, das in der Mutterlauge enthalten ist, aus welchem das Parasulphat-Ammon sich durch Krystallisation abgeschieden hat.

Auf diese Vergleichen ist indessen nur wenig Werth zu legen; denn sie beziehen sich nur auf eine gewisse Analogie in der Zusammensetzung, die selbst eine entfernte zu nennen ist, da Kohlenwasserstoff und Ammoniak hinsichtlich der Zahl ihrer Elemente verschieden sind. Noch unpassender wird diese Vergleichung durch die sehr verschiedenen Eigenschaften der verglichenen Substanzen, welche nicht einmal eine entfernte Aehnlichkeit mit einander haben.

XIV. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Heteroklin; vom Cap. von Ewreinoff.*

Als ich im Winter 1838 mich in dem Laboratorium des Hrn. H. Rose mit chemischen Untersuchungen beschäftigte, theilte mir Hr. G. Rose, zur Ermittlung seiner chemischen Zusammensetzung, ein schwarzes Manganerz von St. Marcell in Piemont mit, welches, mit Mangan-Epidot und weißem Quarz verwachsen, schon vor meh-

rerer Jahren in mehreren Stücken von dem Mineralienhändler Augustin nach Berlin gebracht, und für die Königliche Mineraliensammlung gekauft worden war. Augustin, welcher über Freiberg nach Berlin gekommen war, hatte gesagt, daß Hr. Prof. Breithaupt das Mineral *Heteroklin* genannt habe, und nächstens eine Beschreibung bekannt machen werde. Als ich indessen meine Untersuchung schon beendet hatte, und die Beschreibung immer noch nicht erschienen war, hatte Hr. H. Rose die Güte, bei Hrn. Breithaupt danach anzufragen, worauf ihm derselbe die folgenden Notizen, die ich mit seiner Erlaubniß hier bekannt mache, schickte:

»Mit dem Namen *Heteroklin* bezeichne ich seit Jahren schon in meinen Vorträgen ein Manganerz, das *hemiedrische* Krystallisation hat, und darin liegt eine besondere Auszeichnung vor den übrigen rhombischen Manganerzen, die holoëdrisch krystallisiren. *ετεροκλινής* heisst von ungleicher Neigung, und eine solche besitzen auch die vorderen Gestalten im Vergleiche mit den hinteren der Krystallcombinationen.

Der Heteroklin ist wahrscheinlich schon lange bekannt, seitdem nämlich Hr. v. Berzelius denselben analysirt hat; aber er wurde bisher in allen Mineralogien mit Stillschweigen übergangen, weil man noch keine mineralogische Charakteristik davon hatte, die ich hier noch nicht ganz vollständig mittheilen kann, da es mir nöthig scheint, die hinteren Krystallgestalten nochmals revidiren zu müssen.

Der Glanz ist halbm metallisch. Die Farbe eisen-schwarz, wenig in's Stahlgraue geneigt, ganz wie bei dem Glanzmanganerze von Ihlefeld. Die Farbe des Strichpulvers schwarz, in's Braune geneigt.

Die Gestalten sind die derbe in kleinen Partien, die eingesprengte und Krystalle, an diesen, ziemlich complicirte Combinationen, hat das Prisma $\propto P = 128^{\circ} 16'$; die Neigung der Flächen einer vorderen Hemipyramide

an ihrer Polkante beträgt $109^{\circ} 36'$, und dieselbe gegen das Prisma $151^{\circ} 37'$.

Wie bemerkt, die hinteren Gestalten muß ich nochmals durchmessen, die angegebenen Winkel aber sind gut. Die Hemiëdrie ist die der anderen Art, d. h. die Hemidomen sind gegen die stumpfen Seitenkanten geneigt, ähnlich wie beim Amphibol. Ich habe zwei Prismen, das brachydiagonale Flächenpaar, eine Hemipyramide und ein Hemidoma beobachtet.

Die Spaltbarkeit existirt in *einer* Richtung, nicht sonderlich deutlich. Ich habe sie an den derben Stücken beobachtet und an dem gemessenen Krystalle nicht, sie scheint hemidometisch zu seyn. Hätte ich das noch bestimmen wollen, so wäre ich genöthigt gewesen, den einen Krystall zu zerstören, den zweiten aufsitzenden wollte ich nicht auch von der Matrix lösen. Unsere Sammlung hat nicht mehr. Der Bruch ist uneben bis klein muschlig. Spröde. Härte = 6, d. i. ganz wie Apatit, Specifisches Gewicht = 4,652.

Ich ersuchte Hrn. Plattner, eine kleine Untersuchung damit vorzunehmen. Er fand Folgendes:

Zu Borax und Phosphorsalz verhält sich dies Mineral wie Manganoxyd. — Eine gesättigte Boraxglasperle, mit Zinn im Reductionsfeuer behandelt, bekommt eine schwach eisenvitriolgrüne Farbe. Wird eine ziemlich große Menge im Phosphorsalz im Reductionsfeuer aufgelöst, so findet bedeutende Gasentwicklung statt, und in dem klaren Glase schwimmen aufgelöste Theile von Kieselerde. Dies Mineral besteht demnach aus:

Manganoxyd, Kieselerde und wenig Eisenoxyd.

Hiernach ist wohl ohne Zweifel der Heteroklin dasjenige Manganerz aus Piemont, welches schon Herr v. Berzelius untersucht, und darin:

75,80 Manganoxyd

4,14 Eisenoxyd

15,17 Kieselerde

2,80 Thonerde

 97,91

gefunden hat.

Berthier fand in einem Manganerze von Tinzen unweit Chur:

70,7 Manganoxydul

6,1 Sauerstoff

15,4 Kieselerde

1,0 Eisenoxyd

1,0 Thonerde

2,8 beigemengter Quarz

 97,0.

Dies ist vielleicht dasselbe Mineral.

Breithaupt.

Ich lasse nun die von mir angestellten Analysen folgen:

1,996 Grm. des gut ausgesuchten Minerals wurden mit Chlorwasserstoffsäure gekocht. Es blieb hierbei jedoch ein in der Säure unlöslicher Rückstand, der 0,218 Grm. betrug, und hauptsächlich aus Kieselerde mit etwas Mangan und Eisen bestand. Dieser Rückstand wurde mit seinem vierfachen Gewichte von kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit Säure behandelt, das Ganze bis zur Trockniss vorsichtig abgedampft, und durch Auflösen und Filtriren die Kieselerde auf die bekannte Weise getrennt. Die abfiltrirte, Mangan und Eisen enthaltende Flüssigkeit wurde der obigen Lösung des Minerals in Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt, nachdem zuvor auch aus dieser durch Verdamp-

pfung zur Trockne und Wiederauflösen eine kleine Menge Kieselerde geschieden worden war, welche der früher erhaltenen Quantität zugefügt wurde. Die Kieselerde betrug 10,30 Proc. des angewandten Minerals.

Die saure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gesättigt, und durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak Mangan und Eisen gemeinschaftlich als Schwefelmetalle gefällt. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Oxalsäure die Kalkerde, durch Platinchlorid das Kali nach bekannten Methoden bestimmt. Die Schwefelmetalle wurden in Salzsäure gelöst, das Eisenoxydul durch Salpetersäure in Oxyd verwandelt und dieses als bernsteinsaures Eisenoxyd gefällt; aus der getrennten Flüssigkeit wurde durch kohlensaures Natron das Manganoxydul niedergeschlagen, als Manganoxydoxydul bestimmt, aber als Manganoxyd im Mineral angenommen. Zwei auf dieselbe Weise angestellte Analysen gaben folgende Resultate:

	1. Analyse.	2. Analyse.	Sauerstoff.
Kieselerde	= 10,30	= 10,02	5,35
Manganoxyd	= 85,86	= 85,88	25,96
Eisenoxyd	= 3,72	= 3,05	1,14
Kalkerde	= 0,62	= 0,60	0,17
Kali	= 0,44	= 0,44	0,07
	<hr/> 100,94	<hr/> 99,99.	

Das Mineral muß für die Untersuchung höchst fein pulverisirt werden, sonst löst es sich zu langsam und unvollständig in Chlorwasserstoffsäure auf. Bei dieser Behandlung entwickelt sich eine Menge von Chlor.

Durch Glühen verliert es durchaus nichts an Gewicht, weder bei der Hitze, welche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorzubringen im Stande ist, noch bei der Temperatur, die in einem gut ziehenden Windofen erreicht wird. Die schwarze Farbe des Pulvers

vers verändert sich durch das stärkste Glühen nicht im Mindesten und geht nicht in's Bräunliche über.

Beim Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erleidet das Mineral 8,95 Proc. Verlust, welche als Wasser abgeschieden werden. Nach der Behandlung mit Wasserstoff giebt das Mineral, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, kein Chlor; ein Beweis, daß das Mangan in dem Mineral, das in Wasserstoffgas geglüht worden ist, als Manganoxydul enthalten ist. Das im Minerale angenommene Manganoxyd enthält 25,96 Proc. Sauerstoff, bei der Behandlung mit Wasserstoffgas aber kann das Manganoxyd nur in Oxydul verwandelt werden, und $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffgehalts verlieren. Dies stimmt sehr gut mit dem erhaltenen Resultate überein; denn $\frac{25,96}{3} = 8,65$.

Eisenoxyd wird zwar vollständig bei starker Hitze durch Wasserstoffgas in Metall verwandelt; dies findet indessen nicht statt, wenn dasselbe mit Kieselsäure verbunden ist. Höchst wahrscheinlich wird auch das Eisenoxyd in diesem Falle nur in Oxydul verwandelt, was mit den erhaltenen Resultaten ebenfalls in Uebereinstimmung wäre.

Durch diese Versuche wird bewiesen, daß im Minerale das Mangan als Oxyd anzunehmen ist, ungeachtet der schwarzen Farbe desselben, welche es auch noch nach dem Glühen behält, und durch welche vielleicht man auf einen Gehalt von Superoxyd schliessen könnte.

Obgleich die Resultate zweier Analysen sehr gut mit einander übereinstimmen, und daher wohl die Zusammensetzung des Minerals richtig bestimmt zu seyn scheint, so kann man für dieselbe keine wahrscheinliche Formel aufstellen. Denn der Sauerstoffgehalt des Manganoxyd- und Eisenoxydul ist das 5fache von dem der Kieselerde, so daß das Mineral die Formel $5\ddot{Mn} + \ddot{S}$ haben würde, ein Verhältniß, das höchst ungewöhnlich ist.

Uebrigens ist das von mir untersuchte Mineral doch

wohl ein anderes, als das von Berzelius und Berthier untersuchte, da beide einen grösseren Gehalt von Kieselsäure und einen geringeren von Manganoxyd in demselben gefunden haben, als ich.

**XV. Notiz über das Ammoniumamalgam;
von C. F. Schoenbein.**

Im vergangenen October stellten Hrn. Grove, Everitt und meine Wenigkeit in dem Laboratorium des Middlesex Hospital in London einige Versuche über das Ammoniumamalgam an, aus welchen Folgendes vielleicht öffentlicher Erwähnung verdient. Mit der genannten Substanz wurde eine Glasröhre, die an einem Ende verschlossen war und mit der andern offenen Extremität in Quecksilber tauchte, theilweise gefüllt, und diese Vorrichtung mit einem Gemische von fester Kohlensäure und Aether umgeben. Wenige Secunden reichten hin, um das Amalgam unter den angegebenen Umständen zum Erstarren zu bringen. In diesem Zustande entband dasselbe keine Spur von Ammoniak — oder Wasserstoffgas, nahm einen kleineren Raum als das Flüssige ein, besaß ein schwärzliches Aussehen, wenig Metallglanz, einen ziemlichen Grad von Härte und einen etwas hackigen Bruch. Liefs man die Temperatur so weit steigen, daß das Amalgam flüssig wurde, so nahm dasselbe alle seine früheren Eigenschaften an, auch begann sogleich wieder seine freiwillige Zersetzung. Mangel an Zeit verbanderte uns den Erstarrungspunkt des Metallgemisches genau zu bestimmen, wie auch noch andere wünschenswerthe Versuche anzustellen. Aus Gesagtem erhellt indessen, daß das Ammoniumamalgam bei sehr niedrigen Temperaturgraden stabil ist, was die Ansicht Derer zu widerlegen scheint, welche annehmen, daß in der genannten Substanz Wasserstoff nur auf eine mechanische Weise gebunden sey.

Basel, den 31. Dec. 1839.

XVI. Ueber den Chabasit und Gmelinit; von Carl Rammelsberg.

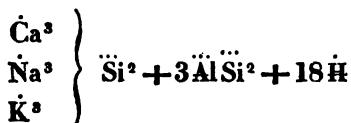
Obgleich zur Ausmittlung der chemischen Natur dieser beiden Minerale schon mehrfache Versuche angestellt worden sind, so haben dieselben doch immer noch Zweifel übrig gelassen, und in sofern schien es allerdings zweckmäfsig zu seyn, diese Versuche zu wiederholen, und nichts aufser Acht zu lassen, was auf die Beurtheilung des Resultats irgend einen Einfluss haben könnte.

Um mit einigen Worten der früheren Arbeiten, zunächst den Chabasit betreffend, zu erwähnen, so hat Berzelius zuerst eine Abänderung von Drottning Grufva bei Gustafsberg in Jemtland untersucht ¹⁾; Arfvedson analysirte einen Chabasit von Färoe ²⁾; E. Hofmann, welcher die ausführlichste Untersuchung dieser Gattung unternommen hat, wählte dazu Varietäten vom Fassathal, von Rübendörfel bei Aussig und von Parsborough in Neuschottland ³⁾; Thomson sowohl ⁴⁾, wie Connel ⁵⁾ lieferten Analysen des Chabasits von Kilmalcolm in Renfrewshire in Schottland. Durch so zahlreiche Versuche, sollte man glauben, müfste die Natur des Chabasits aufser allen Zweifel gesetzt seyn. Allein diefs ist nicht der Fall; denn während bei der Mehrzahl die Sauerstoffmengen der Kalkerde (einschliesslich des Alkalis), der Thonerde, des Wassers und der Kieselsäure sich verhalten wie 1 : 3 : 6 : 8, so haben die Chabasite von

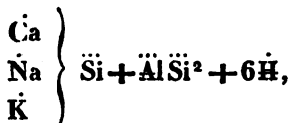
- 1) *Afhandlingar i Fysik*, VI p. 190.
- 2) Berzelius's Jahresbericht, III, 147.
- 3) Poggendorff's Annalen, Bd. XXV S. 495.
- 4) *Outlines of Min.* I, p. 334.
- 5) *Edinb. Journ. of Sc.* 1829, p. 262.

Gustafsberg und von Parsborough, ungeachtet sie sich in mineralogischer Hinsicht von den übrigen gar nicht unterscheiden, jenes Verhältniß $= 1 : 3 : 6 : 9$ gegeben, mithin etwas mehr Kieselsäure.

Aus diesem Grunde sind auch, wegen der dem Chabasit zuzutheilenden Formel, Differenzen entstanden; denn während sich aus dem ersten Verhältniß, welches der grossen Mehrzahl aller Chabasite angehört, die Formel



ganz ungezwungen herleiten läßt, wonach er eine Verbindung von zweidrittel-kieselsaurem Kalk (Kali, Natron) und zweidrittel-kieselsaurer Thonerde (oder von Bisilicaten) ist, so führt hingegen das zuletzt angeführte Verhältniß zu der Formel:



wonach der Chabasit aus *neutraler* kieselsaurer Kalkerde (Kali, Natron) und zweidrittel-kieselsaurer Thonerde (oder aus einem Trisilicat und einem Bisilicat) besteht.

Diese letzte Formel hatte Berzelius ursprünglich für den Chabasit aus seiner Analyse der Varietät von Gustafsberg abgeleitet; in Folge der Versuche von Arfvedson verwarf er sie indess, und wählte die erstere, in der Voraussetzung, daß eine Beimengung von Kieselsäure das frühere Resultat modificirt haben möchte. E. Hofmann bestätigte die neue Formel, fand aber in dem Chabasit von Parsbrough den höheren Kieselsäuregehalt des von Gustafsberg wieder, was ihn zu der Annahme führte, die ältere Formel komme allerdings diesen beiden Abänderungen zu. Berzelius hat indessen auch

hier seine frühere Einwendung, den höheren Kieselsäuregehalt betreffend, in Erinnerung gebracht.

Johnston hat die Erfahrung von Brewster, daß sich die Chabasite in optischer Hinsicht an den verschiedenen Stellen eines Krystalls verschieden verhalten, dadurch zu erklären gesucht, daß er annimmt, die Krystallform des Chabasits sey dieselbe wie die primitive des Quarzes (beide Rhomboëder kommen in der That einander in den Winkeln ziemlich nahe); es giebt Chabasite, welche mehr Kieselsäure enthalten als andere, weil diese Substanz mit der Chabasitmischung isomorph sey, und also in wechselnder Menge darin abgesetzt seyn könne ¹⁾).

Es ist nun allerdings wohl zu gewagt, jetzt schon eine Isomorphie zwischen Kieselsäure und einem complicirten wasserhaltigen Silicat anzunehmen, es schien indessen wohl der Mühe werth, zu untersuchen, ob Quarz in *reinen* Chabasitkrystallen enthalten seyn könne, was sich dadurch entscheiden liefse, daß man die bei der Analyse des Fossils abgeschiedene Kieselsäure mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron kochte, wobei die Quarzsubstanz zurückbleiben müßte. In dieser Absicht habe ich einige Versuche, freilich nicht mit einem jener Chabasite von bekanntem höheren Kieselsäuregehalt, sondern nur mit reinen Krystallen der Varietät von Aussig angestellt; das Resultat fiel aber nicht zu Gunsten jener Meinung aus, denn wenn das Fossil durch die Chlorwasserstoffsäure vollständig zersetzt war, so löste sich die Kieselsäure bis auf wenige Milligramme in dem kohlensauren Natron auf. Ich hatte zwar früher die Bemerkung gemacht, daß die abgeschiedene Kieselsäure zuweilen, wenn man sie in dem Gefäße mit einem Glasstab rieb, etwas knirschte; allein dies hatte seinen Grund nicht in der Anwesenheit von Quarzpartikeln, sondern in einer nicht ganz vollständigen Zersetzung des Chabasits, welche

1) *L. and Ed. phil. Mag. IX, p. 266.*

überhaupt langsamer wie bei den meisten übrigen Zeolithen von statten geht. Denn als eine solche Kieselsäure mit reiner rauchender Fluorwasserstoffsäure behandelt wurde, so blieb nach dem Zusatz von Schwefelsäure und dem Verdampfen ein freilich nur höchst unbedeutender Rückstand, der, in Wasser aufgelöst, einige Flokken von Thonerde und auch eine Spur Kalkerde erkennen liess. Wäre also Kieselsäure der Chabasitmischung beigemengt, so müsste sie wenigstens in einer Auflösung von kohlensaurem Natron sich lösen, was doch beim Quarz nicht der Fall ist.

Die Menge der Kieselsäure fand ich fast eben so groß wie Hofmann sie angiebt, auch die übrigen Bestandtheile, nur die Menge der Alkalien etwas größer, wiewohl ich mich überzeugt habe, dass dies nicht auf Rechnung der bei der Analyse benutzten Reagentien zu setzen ist. Zur Vergleichung diene folgende Uebersicht von Hofmann's und meinen Analysen des Chabasits von Aussig:

	Hofmann.	a.	b.	c.
Kieselsäure	48,18	48,363	47,369	48,000
Thonerde	19,27	18,615	17,424	18,395
Kalkerde	9,65	9,731	9,932	9,250
Natron	1,54	0,255		
Kali	0,21	2,565		
Wasser	21,10	20,471 (Verlust)		
	<hr/> 99,95	<hr/> 100.		

G m e l i n i t.

Es ist schon öfter versucht worden, die Eigenthümlichkeit des sogenannten Gmelinit (Sarcolith, Vauquelin's, Hydrolith) in Zweifel zu ziehen, und ihn dem Chabasit zuzurechnen. Noch neuerlich hat Tamnau in einer ausführlichen Monographie des Chabasits ¹⁾ zu zei-

1) v. Leonhard's und Bronn's Neues Jahrb. f. Miner. 1836, S. 633.

gen gesucht, daß Gmelinit, Levyn und vielleicht auch Breithaupt's Phakolith mit dem erstgenannten zu vereinigen seyen. Die Dihexaëder, in denen der Gmelinit vorkommt, werden erklärt als Zwillinge zweier Rhomboëder; die entsprechenden Winkel gaben, obgleich sie sich weder bei ihm noch beim Chabasit mit großer Genauigkeit messen lassen, doch eine große Annäherung zu erkennen. Die übrigen physikalischen Eigenschaften zeigen eine fast vollkommene Uebereinstimmung, so z. B. die Härte; das specifische Gewicht. Es wiegt nämlich:

Chabasit.	Gmelinit.
2,05—2,11 nach Breithaupt	2,0—1 nach Breithaupt
2,08—2,17 nach Tamnau	2,06 nach meiner
Wägung der Krystalle von Glenarm (bei 12° C.).	

Die chemische Zusammensetzung des Gmelinit wurde zuerst von Vauquelin untersucht¹⁾, welcher den sogenannten Sarcolith von Vicenza und von Castel analysirte, später von Thomson²⁾, der den Gmelinit von Glenarm in der Grafschaft Antrim in Irland wählte. Diese Versuche ließen es noch unentschieden, ob der Gmelinit dieselbe Zusammensetzung wie der Chabasit habe; denn wenngleich Vauquelin's Analysen dies sehr glaublich machten, so weicht Thomson's Resultat, wiewohl es von einer gerade am besten bekannten Abänderung des Minerals erhalten wurde, doch außerordentlich von dem früheren ab. Folgende Uebersicht wird dies zeigen:

1) *Ann. du Museum*, IX, p. 249; XI, p. 42.

2) *Edinb. Journ. of Sc.* VI, p. 322 (auch diese *Ann.* Bd. XXVIII S. 418).

	Sarcolith		Gmelinit
	von <i>Montecchio maggiore</i>	von <i>Castel</i>	von <i>Glenarm</i>
	nach Vauquelin:		nach Thomson:
Kieselsäure	50,0	50,00	39,896
Thonerde	20,0	20,00	12,986
Kalkerde	4,5	4,25	—
Natron	4,5	4,25	9,827
Eisenoxydul	—	—	7,443
Wasser	21,0	20,00	29,866
	<hr/> 100.	<hr/> 98,50	<hr/> 100.

Thomson hat 5,3 Gran zur Analyse verwendet, und dieselben zwei Mal mit kohlensaurem Baryt geglüht; er hat mehr als 7 Proc. Eisenoxydul in einem Zeolith gefunden, was höchst unwahrscheinlich seyn mußte. Berzelius hat deshalb schon bemerklich gemacht ¹⁾, daß Thomson's Analyse wenig Zutrauen verdiene. Verfolgt man den Gang seiner Untersuchung, so überzeugt man sich bald von der Richtigkeit dieser Behauptung. Thomson entfernt den Baryt durch kohlensaures Ammoniak, und prüft die Flüssigkeit alsdann auf Kalk, wovon er natürlich nichts findet, aus dem einfachen Grunde nämlich, weil er ihn zuvor mit dem Baryt zugleich abgeschieden hatte. Diese Analyse kann also nicht in Betracht kommen.

Um zu erfahren in welcher Beziehung der Gmelinit von chemischer Seite zum Chabasit stehe, habe ich ihn mehrfach untersucht, und mich dazu der bekannten Krystalle von Glenarm bedient, deren spec. Gewicht zuvor angegeben wurde. Als ich diese Untersuchung beendigt hatte, sah ich, daß Connel dasselbe Fossil ganz kürzlich analysirt ²⁾, und im Ganzen dasselbe Resultat erhalten hat.

1) Jahresbericht, No. XIV S. 189.

2) *Edinb. N. phil. J.* 1838 (auch Journ. f. pract. Chemie, XIV S. 49).

Bei diesen Versuchen zeigte es sich, daß der Gmelinit sich dadurch vom Chabasit unterscheidet, daß er mit *Chlorwasserstoffsäure eine Gallerte bildet*, was ich beim Chabasit nie wahrnehmen konnte.

Vor dem Löthrohre verhalten sich beide ganz gleich.

Der Wassergehalt ergab sich durch's Glühen zu 20,412 Procent.

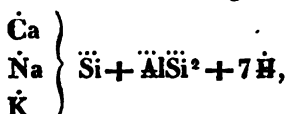
Die Resultate von zwei Analysen, verglichen mit denen von Connel, sind:

	1.	Sauerstoff.	2.	Sauerstoff.
Kieselsäure	46,398	24,10	46,564	24,19
Thonerde	21,085	9,84	20,186	9,43
Kalkerde	3,672	1,03	3,895	1,09
Natron	7,295	1,86	7,094	1,81
Kali	1,604	0,27	1,873	0,31
Wasser	20,412	18,14	20,412	18,14
	<u>100,466</u>		<u>100,024.</u>	

	Connel.	Sauerstoff.
Kieselerde	48,56	25,22
Thonerde	18,05	8,43
Kalkerde	5,13	1,72
Natron	3,85	0,98
Kali	0,39	0,06
Wasser	21,66	19,25
Eisenoxyd	0,11	
	<u>98,75.</u>	

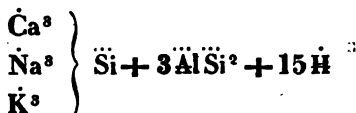
Meine Analysen geben in Betreff der Sauerstoffmengen das Resultat, daß sich diese von den alkalischen Basen (und der Kalkerde), der Thonerde, dem Wasser und der Kieselsäure, gerade wie bei der großen Mehrzahl aller Chabasite, wie 1 : 3 : 6 : 8 verhalten, so daß beide Fossilien in chemischer Hinsicht identisch sind. Der Unterschied liegt nur in den relativen Mengen der isomorphen Basen, von denen beim Chabasit die Kalk-

erde, beim Gmelinit das Natron vorherrscht. Da auf die Abscheidung der einzelnen Stoffe die möglichste Sorgfalt verwendet wurde, und beide Versuche sehr gut übereinstimmen, das Material auch in reinen Krystallen bestand, deren höchst geringer Eisengehalt (kaum 0,1 Proc.) in der Thonerde enthalten ist, so weifs ich nicht wodurch die Verschiedenheit von Connell's Resultat veranlaßt seyn könnte. Bei ihm ist jenes Sauerstoffverhältnifs = 1 : 3 : 7 : 9, in Folge dessen er dann auch eine andere Formel für den Gmelinit giebt, nämlich:



welche in Betreff des Wassergehaltes nicht sehr wahrscheinlich ist. Diese Formel ist aber, wenn man 6 At. Wasser setzt, die ältere des Chabasits, welche Hofmann später für die Varietäten von Gustafsberg und Parsborough beibehalten hat.

Aus vielen Gründen ist es wahrscheinlich, dafs auch der Levyn zum Chabasit zu rechnen sey; aufser den übrigen Eigenschaften zeigt dies eine Analyse von Berzelius, wiewohl Connell später auch hier ein abweichendes Resultat, und in Folge dessen die Formel:



aufgestellt hat, welche Berzelius deswegen für unstatthaft hält, weil hier die stärkeren Basen mit weniger Säure verbunden seyn sollen, als die schwächeren ¹⁾.

1) Jahresbericht, No. XV S. 221.

XVII. Bemerkungen über die Zusammensetzung des Elemiharzes; von H. Hefs.

(Aus dem *Bulletin scientifique de l'academ. de St. Petersburg*, T. VI, vom Hrn. Verfasser eingesandt.)

Das Elemiharz ist in der letzten Zeit von Hrn. H. Rose und auch von mir analysirt worden. Hr. Rose hatte für die Zusammensetzung des krystallisirten Harzes die Formel $C^{20}H^{22}O$ gegeben, welche sich auf folgende Zahlen gründete ¹⁾:

Kohle	83,25	82,85	82,29
Wasserstoff	11,34	11,24	11,11
Sauerstoff	5,41	5,91	6,60
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Aus der gleichzeitig abnehmenden Menge des Kohlenstoffs und Wasserstoffs hatte ich geschlossen, daß die Verbrennungen unvollständig geschehen waren, und ich gab für die Zusammensetzung desselben Harzes die Formel $C^{40}H^{66}O$, abgeleitet aus folgenden Zahlen ²⁾.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	85,36	85,06	85,66
Wasserstoff	11,51	11,54	11,53
Sauerstoff	3,13	3,40	2,81
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Hr. Rose glaubt aber jenen geringeren Kohlegehalt aus dem merkwürdigen Umstande erklären zu können, daß das Harz sich mit Wasser verbunden habe. — Er gelangte bei der Wiederholung meiner Ar-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXIII S. 51.

2) Ebendaselbst, Bd. XXXXVI S. 322.

beit zu der Formel $C^{40}H^{60}O^1$), welche von der meinen nur um H^2 abweicht. — Doch muß ich bemerken, daß Hr. Rose, dessen Wahrheitsliebe sich hier, wie in jedem anderen Falle nie verläugnet, gegen das Ende seiner Abhandlung geneigt scheint, der von mir aufgestellten Formel den Vorzug zu geben; auch kann ich nicht umhin zur Stütze dieser Formel anzuführen, daß Hr. Marchand bei der Analyse von vollkommen reinem Harze folgende Zahlen erhielt ²⁾:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	85,54	85,47	85,59
Wasserstoff	11,61	11,60	11,59
Sauerstoff	2,85	2,93	2,82
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Diese Zahlen stimmen so vollkommen mit der Formel $C^{40}H^{60}O$ überein, daß ich hoffe, die Bestätigung eines so genauen Analytikers, wie Hr. Marchand ist, muß Jedem hinreichend erscheinen, um eine Ueberzeugung zu begründen.

Man sieht leicht ein, daß es hier auf eine genaue Bestimmung des Wasserstoffs ankommt. Hr. Rose erörtert diese Bestimmung nicht weiter, wohl aber die des Kohlenstoffs. — Er glaubt gefunden zu haben (was ich nicht bestreite), daß frisch bereitete Kalilauge Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, und noch mehr bei der Analyse, wenn man mit Sauerstoffgas arbeitet. — Das Gewicht des Kaliapparates wird dadurch oft um fünf Milligrm. vermehrt. Diese Vermehrung soll aber dadurch compensirt werden, daß, indem das trockne Gas durch den Kaliapparat streicht, es im Mittel fünf Milligrm. wegbringe. Namentlich glaubt Hr. Rose, daß diese Compensation bei meinen Versuchen stattgefunden haben könne. Ich

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVII S. 61.

2) Briefliche Mittheilung.

bereite meine Kalilauge aber nie durch Einkochen, wie Hr. Rose voraussetzt, sondern immer durch Auflösen von geschmolzenem Kalihydrat, was bekanntlich einen Ueberschufs von Sauerstoff enthält. Uebrigens sind 5 Milligrm. Kohlenstoff mehr oder weniger selbst hier von keinem Belange, da man leicht findet, dafs sie noch nicht $\frac{1}{10}$ Atom Kohlenstoff entsprechen. Da indessen (folgt Hr. Rose) » bei genauen Analysen die Resultate so wenig vom Zufall abhängig seyn müssen wie möglich, so ist es am Besten die Anwendung des Sauerstoffgases zu vermeiden, wenn man nicht dasselbe aus der Kalilauge nach Beendigung des Versuches durch einen Strom von atmosphärischer Luft austreiben will.«

Aus dem Umstande, dafs Hr. Rose bei dieser unerblicklichen Fehlerquelle verweilt, sehe ich deutlich, dafs er eine viel gröfsere ganz aufser Acht gelassen hat. — Diese Fehlerquelle mufs ich aber hier nothwendig erörtern, weil ihre Existenz für die Resultate, welche Hr. Rose erhalten hat, von solcher Bedeutung ist, dafs sie nothwendig von ihm hätte berücksichtigt werden müssen.

Ich habe schon früher hervorgehoben, dafs man bei der Analyse mit Sauerstoffgas einen Ueberschufs, d. h. einen zu starken Strom von Sauerstoffgas zu vermeiden habe. — Um dies erreichen zu können mufs man den Zuflufs genau reguliren können, und dies ist so wesentlich, dafs ich selbst bei dem Gebrauch eines Gasometers das Reguliren mit der blofsen Hand nicht hinreichend bequem finde. Ich habe deshalb an dem Hahn eine Schraube ohne Ende und ein Getriebe anbringen lassen. Diese wenig kostspielige Vorrichtung macht die Arbeit äufserst präcis.

Der Grund aber, warum man einen Ueberschufs an Sauerstoffgas zu vermeiden hat, ist der, dafs er die Schnelligkeit des Stroms vermehrt; dadurch aber wird namentlich bei einem grofsen Ueberschufs an Sauerstoffgas eine *unvollständige Verbrennung veranlafst*. Ich mufs

also besonders hervorheben, daß ich der von mir beschriebenen Verbrennungsmethode in den meisten Fällen den Vorzug nicht wegen der Vollständigkeit der Verbrennung gebe, sondern weil der zu *analysirende Stoff mit Kupferoxyd nicht gemengt* wird, das Kupferoxyd also ausgeglüht werden kann, und man schnell und mit wenig Mühe sehr genaue Wasserstoff-Bestimmungen erhält.

Hr. Rose erhielt bei seiner letzten Untersuchung des Elemiharzes einen Kohlenstoffgehalt, der zwischen 85,79 und 40 Proc. variirt. Diefes erklärt er nun so. Aus der alkoholischen Auflösung erhält man das Harz krystallinisch oder amorph. In dem ersten Falle ist es nach einer der oben angeführten Formeln zusammengesetzt. — Das amorphe Harz ist aber eine Verbindung von Harz mit Wasser, in sehr unbeständigen Verhältnissen; manchmal ist es ganz wasserfrei. — Enthält es Wasser, was meistens der Fall ist, so geht dieses selbst bei $+100^{\circ}$ nicht weg.

Ein solches Resultat wäre gewiß interessant, und kann Hr. Rose es beweisen, so wird, hoffe ich, jeder billig denkende ihm die Priorität zugestehen, ungeachtet schon Jemand vor ihm Wasser in der Zusammensetzung des Elemiharzes annahm. — Bedenkt man aber, daß unter der Voraussetzung, daß Wasser in Verbindung mit Harz tritt, der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff gleichzeitig procentisch abnehmen, so sieht man gleich ein, daß die Erscheinung bei der Analyse ganz dieselbe wird, als wenn eine unvollständige Verbrennung vorhanden wäre. Es muß also, da eine unvollständige Verbrennung aus angeführten Gründen möglich war, erst bewiesen werden, mit welchem von beiden Fällen man zu thun habe, mit einem Hydrat oder mit einem fehlerhaften Versuch.

Der Beweis kann aber ganz streng geführt werden. — Man muß in diesem Falle so verfahren, wie es Hr.

Mitscherlich thut, nämlich das durch den Kaliapparat streichende Gas auffangen, und untersuchen, ob es etwas brennbares enthalte. — In den meisten Fällen kann man dies Mittel entbehren, in dem vorliegenden aber, wo die Zahlen allein zu keinem Schlusse berechtigen, ist diese Art der Beweisführung unerlässlich.

Es wird, hoffe ich, kein billig denkender Leser. es mir verdenken, daß ich diese Bemerkungen mittheile, ohne den Versuch selbst anzustellen. Der Grund davon ist leicht einzusehen; die Alternative ist mir nicht günstig, weil, wenn ich das amorphe Harz auch wasserfrei fände, es immer noch keinen Beweis gegen Hrn. Rose abgeben würde. Es ist also wahrscheinlich, daß ich meine Zeit und Mühe verlieren würde; denn im günstigsten Falle könnte ich nur einen Beweis liefern, den Jeder von Hrn. Rose zu erwarten berechtigt ist.

XVIII. *Ueber die Identität des Edwardsit und Monazit; von Gustav Rose.*

Durch die Mineralienhandlung des Hrn. Crantz in Berlin kam die hiesige Königliche Sammlung in den Besitz eines Stückes Gneifs von Norwich in Connecticut, das ein Fragment eines eingewachsenen Krystalls von Edwardsit enthält. Der Krystall ist nur klein, etwa 2 Linien lang und breit, und 1 Linie dick, und an beiden Enden verbrochen, läßt aber doch noch so viel von seiner Form erkennen, um darüber urtheilen zu können.

Er bildet ein rhombisches Prisma von ungefähr 95° mit einer geraden Abstumpfung der stumpfen Seitenkante, die demnach einen Winkel von $137^\circ 30'$ mit einer Fläche des rhombischen Prisma macht. Mit Genauigkeit lassen sich die Winkel nicht angeben, da die Flächen des Prisma matt, und nur die Abstumpfungsflächen glatt und glänzend sind. Diese sind bei dem Krystalle vorherrschend, wodurch er ein tafelartiges Ansehen erhält. Parallel dieser Abstumpfungsfläche und einer auf derselben gerade aufgesetzten schiefen Endfläche ist er auch sehr vollkommen spaltbar, eine unvollkommene Spaltungsfläche erhält man noch in der Richtung der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante des Prisma. Die Spaltungsfläche nach der schiefen Endfläche macht mit der breiten Seitenfläche nach Messungen mit dem Reflexionsgoniometer einen Winkel von $103^\circ 58'$.

Hiernach ist also das Krystallisationssystem, zu welchem der Edwardsit gehört, bestimmt; die Krystalle desselben sind zwei- und -eingliedrig, und so beschreibt sie auch Shepard ¹⁾, der die Krystalle entdeckt hat, ohne über die Form viel mehr als das Angeführte mitzutheilen; er fügt nur noch hinzu, daß die Krystalle an den Enden mit einer vierflächigen, auf den Kanten des Prisma aufgesetzten Zuspitzung begränzt sind. Von der Spaltbarkeit führt er an, daß sie parallel der schiefen Endfläche zuweilen deutlich, gewöhnlich aber uneben, parallel der längeren Diagonale aber sehr vollkommen sey.

Hiernach stimmt aber der Edwardsit in Rücksicht der Form sehr gut mit den Krystallen überein, die Breithaupt ¹⁾ Monazit genannt hat, und die in Granit eingewachsen in dem Ilmengebirge des Urals vorkommen. Die

1) *American Journal of Sc. and Arts* by Silliman, Vol. XXXII p. 162, und daraus in diesen Annalen, Bd. XXXXIII S. 148.

2) Vergl. Schweigger-Seidel's Jahrbuch der Chemie und Physik Bd. XXV S. 302, und diese Annalen, Bd. XXXXVII S. 385.

Die Krystalle des Monazit haben nämlich die Fig. 20 Taf. IV dargestellte Form. Die Flächen g sind die Flächen eines rhombischen Prisma, b ist die Abstumpfungsfäche der scharfen Seitenkante desselben, d , c , d' sind schiefe Endflächen, die von dem oberen und unteren Ende so nahe gerückt sind, daß sie sich berühren, und die stumpfe Kante des Prisma ganz verdrängt haben, f und o' schiefe rhombische Prismen. Betrachtet man die Flächen o' als das hintere schiefe Prisma der Grundform, so erhalten die in der Combination enthaltenen einfachen Formen folgende Bezeichnung:

$$\begin{aligned} g &= (a : b : c) & d' &= (a' : \infty b : c) \\ b &= (\infty a : b : \infty c) & f &= (\infty a : b : c) \\ c &= (\infty a : \infty b : c) & o' &= (a' : b : c). \\ d &= (a : \infty b : c) \end{aligned}$$

Zuweilen erscheinen die Combinationskanten von b und g durch die Flächen $\frac{1}{2}g = (a : \frac{1}{2}b : \infty c)$ abgestumpft.

Die Flächen sind gewöhnlich sämmtlich matt, und mit dem Reflexionsgoniometer daher nur annähernd zu messen. Auf diese Weise fand ich die Neigung:

von g gegen $g = 94^\circ 35'$ (vordere Ecke)

- c - $g = 97 \quad 22$

- c - $d = 139 \quad 25$

woraus sich ergibt die Neigung

von g gegen $b = 153^\circ 43'$

- c - $d' = 129 \quad 6$

- d - $d' = 91 \quad 29$ (vordere Ecke)

- c - $f = 135 \quad 50$

- c - $\frac{f}{f} = 100 \quad 3^1$.

- 1) Daß diese Winkel für nichts anderes als für Näherungswerthe anzusehen sind, und von der Wahrheit vielleicht um einige Grade abweichen können, beweist eine neuere Messung an einem Krystalle, der sich unter einer Sendung Russischer Mineralien befand, die ich der zuvorkommenden Güte des Hrn. General Tschewkin verdanke. Die Flächen c und f sind an diesem Krystall ziemlich glänzend, so
- Poggendorff's Annal. Bd. XXXXIX. 15

Die Krystalle sind parallel den Flächen c zuweilen vollkommen spaltbar, parallel den Abstumpfungen der scharfen und stumpfen Seitenkanten dagegen nur unvollkommen. In andern Fällen sind sämtliche Spaltungsflächen undeutlich, was denn wohl darin seinen Grund hat, daß die Krystalle nicht mehr ganz frisch sind, da diese auch auf den Flächen gar keinen Glanz haben.

Vergleicht man nun diese Krystalle mit dem Edwardsit der Königlichen Sammlung, so sind die sich dort findenden Flächen für die Flächen f und c (Fig. 20 Taf. IV) zu nehmen, und die vierflächige Zuspitzung, die Shepard angiebt, würde von den Flächen d , d' und g gebildet; auch die Spaltungsflächen stimmen in der Lage überein. Bei der Unvollkommenheit der Winkelbestimmungen des Monazit kann hier keine völlige Uebereinstimmung in den Winkeln erwartet werden, doch stimmt die neuere Messung des Monazit mit dem Winkel des Edwardsit sehr gut; mehr weicht freilich die Neigung der Fläche c zur Abstumpfung der stumpfen Seitenkante bei beiden Mineralien von einander ab, da sie beim Monazit zu $100^{\circ} 3'$ berechnet, und beim Edwardsit zu $103^{\circ} 56'$ gefunden wurde; doch liegen der Berechnung des ersten Winkels die unvollkommenen Messungen zum Grunde. Die Krystalle haben, nach Shepard, die grösste Aehnlichkeit mit den Krystallen des Zirkons, und dafür wurden auch die Krystalle des Monazit von Menge, der

daß ich an ihm den Winkel dieser Flächen mit grösserer Genauigkeit bestimmen konnte, wie früher. Ich fand ihn aber hier 138° , also mehr als um 2 Grade von dem oben angegebenen verschieden. Da aber die andern Flächen ebenfalls matt sind, und ich deshalb an diesem Krystall keine weiteren, zur Berechnung nöthigen Messungen anstellen konnte, so habe ich auch an den oben angegebenen Winkeln noch nichts geändert. Von der Unvollkommenheit der Krystalle schreibt sich auch die grosse Verschiedenheit her, die in meinen Winkelangaben mit denen sowohl von Breithaupt als auch von Brooke, der die Krystalle ebenfalls gemessen hat (vergl. diese Annalen, Bd. XXI S. 362), stattfindet. So giebt z. B. Breithaupt die Neigung von $g : g = 100^{\circ}$, Brooke $= 95^{\circ} 32'$ an.

sie im Ilmengebirge entdeckt hatte, gehalten, als er sie im Jahre 1828 nach Berlin brachte, wo er mir schon davon mitgetheilt hatte.

Auch die übrigen Eigenschaften stimmen beim Edwardsit und Monazit meistens überein. Die Farbe ist bei beiden hyazinthroth bis röthlichbraun, der Glanz beim Edwardsit, wie es scheint, etwas gröfser, die Härte bei beiden die des Apatit. Das specifische Gewicht des Edwardsit wird von Shepard wohl zu gering $= 4,2 - 4,6$ angegeben ¹⁾, das des Monazit ist nach Breithaupt $= 4,922 - 5,079$. Das Verhalten vor dem Lüthrohr für sich allein und mit den Flüssen ist gleich; für sich allein sind beide ganz unschmelzbar ²⁾; in dem Verhalten gegen Säuren werden einige Unterschiede angegeben, da der Edwardsit, nach Shepard, von Königswasser nur wenig angegriffen, der Monazit dagegen, nach Kersten ³⁾ von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor zerlegt wird.

Die chemische Zusammensetzung bietet auch noch einige Unterschiede dar, die indessen bei näherer Betrachtung zum Theil verschwinden.

1) Wo bei verschiedenen Bestimmungen des specifischen Gewichtes einer Substanz von demselben Fundorte Unterschiede von vier Zehntheilen vorkommen, da können die Bestimmungen wohl nicht mit grofser Genauigkeit gemacht seyn.

2) Shepard führt zwar an, dafs der Edwardsit an den Kanten, wenn auch mit grofser Schwierigkeit, schmelze (in dem oben citirten Auszuge von der Abhandlung von Shepard ist aus Verschen leicht schmelzbar für schwer schmelzbar gesetzt worden), aber bei einem Versuche mit einem Splitter des Krystalls der Königlichen Sammlung habe ich auch dies nicht bemerken können; auf jeden Fall ist ein Unterschied in der Schmelzbarkeit mit dem Monazit nicht wahrzunehmen.

3) Diese Annalen, Bd. XXXXVII S. 388.

Es besteht

der Monazit nach Kersten aus:	der Edwardsit nach Shepard aus:
Ceroxyd 26,00	Ceroxydul 56,53
Lanthanoxyd 23,40	
Thorerde 17,95	Zirkonerde 7,77
Zinnoxyd 2,10	Thonerde 4,44
Manganoxydul 1,86	Kieselsäure 3,33
Kalkerde 1,68	Eisenoxydul
Titansäure } Spuren	Beryllerde } Spuren
Kali }	Talkerde }
Phosphorsäure 28,50	Phosphorsäure : 26,66
<u>98,49</u>	<u>98,73</u>

Die Unterschiede bestehen also hauptsächlich darin, daß der Monazit, Ceroxyd und Lanthanoxyd, der Edwardsit aber nur Ceroxyd (oder, wie Shepard angiebt, Ceroxydul), der erstere ferner Thorerde, der letztere Zirkonerde enthält. Wahrscheinlich ist aber auch im Edwardsit Lanthanoxyd enthalten, da dieses Oxyd gewöhnlich mit dem Ceroxyd verbunden vorkommt, ein Umstand, der Shepard nicht bekannt seyn konnte, da das Lanthan erst im vorigen Jahre von Mosander entdeckt ist. Was die Thorerde und Zirkonerde anbetrifft, so ist freilich kaum anzunehmen, daß die angegebenen Mengen beider Oxyde vollkommen genau seyn können, da man keine sichere Methode hat, sie vom Ceroxyd zu trennen; dennoch ist es bemerkenswerth, daß 7,77 Zirkonerde fast ein vollkommenes Aequivalent für 17,95 Thorerde sind, denn erstere enthalten 2,04, letztere 2,12 Sauerstoff. Es könnte daher seyn, daß die Thorerde im Edwardsit durch Zirkonerde ersetzt und beide isomorph wären, was man aber nach ihrer atomistischen Zusammensetzung, wie man sie jetzt annimmt, wiederum nicht voraussetzen kann, da, nach Berzelius, die Thorerde $\text{Th} + \text{O}$ und die Zirkonerde $2\text{Zr} + 3\text{O}$ ist.

Das Zinnoxyd ist bei seiner geringen Menge offen-

bar nur ein zufälliger Gemengtheil des Monazit, es findet sich aber merkwürdigerweise auch im Edwardsit, wie ich mich durch einen Löthrohrversuch mit einem Splitter von dem Krystall der Königlichen Sammlung vollkommen überzeugt habe.

Bestätigt sich die Anwesenheit der Zirkonerde im Edwardsit und ihr Isomorphismus mit der Thorerde, so würden Edwardsit und Monazit nur als Species zu trennen seyn, wo nicht, so ist es wahrscheinlich, daß beide Mineralien auch in der chemischen Zusammensetzung übereinstimmen, und in diesem Fall würde der Name Monazit, als der ältere, den größeren Anspruch haben, beibehalten zu werden.

XIX. *Vorläufige Notiz über die Bildung und Darstellung des blauen Titanoxyds auf trockenem Wege, und über die Ursache der blauen Farbe mancher Hohofenschlacken;*
von Carl Kersten in Freiberg.

So vollständig unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung und Eigenschaften der Titansäure sind, so gering sind sie in Bezug auf den blauen Körper, welchen Zinn, Zink und Eisen in Titanauflösungen erzeugen, und größtentheils reduciren sie sich auf bloße Vermuthungen und Annahme von Analogien.

Ich habe über diesen Gegenstand zahlreiche Versuche angestellt, welche bestätigt haben, daß das Titan noch eine niedrigere Oxydationsstufe, als die Titansäure bildet, und daß der erwähnte hinsichtlich seiner Zusammensetzung gegenwärtig noch problematische blaue Körper, den man bisher nur auf dem nassen Wege zu er-

zeugen vermochte, auch auf mehrfache Weise *auf dem trocknen Wege* gebildet und dargestellt werden kann.

Die Bildung und respective Darstellung dieses Körpers findet statt:

1) Wenn Zinkdämpfe über weifsglühende Titansäure geleitet werden. Diese nimmt hierbei eine schmutzig blaue Farbe an, verliert diese aber und wird wieder weifs, wenn man Sauerstoffgas in hoher Temperatur darüber leitet.

2) Dadurch, dafs man metallisches *Zink* (oder Zinkoxyd mit Kohlenpulver gemengt) in einem Porcellantiegel bringt, dasselbe mit Titansäure oder titansäurehaltigen Erdsilicaten bedeckt, und den Tiegel sodann gut verschlossen einer mehrstündigen Weifsglühhitze aussetzt. Hierdurch werden *lavendelblaue* geschmolzene Massen erhalten, welche undurchsichtig sind und neben Zinkoxyd blaues Titanoxyd enthalten.

3) Durch Schmelzung mancher titansäurehaltiger Verbindungen, namentlich titansäurehaltiger Kalk- und Thonerdesilicate in Berührung mit *Frisch-* oder *Roheisen*, bei Abschlufs der Luft, in Weifsglühhitze. Die zuvor farblosen Silicate erscheinen hierauf mehr oder weniger blau gefärbt.

4) Durch ähnliche Behandlung der genannten titansäurehaltigen Silicate mit metallischem *Zinn*. Ein kleiner Zusatz von Kohlenpulver scheint die Bildung der blauen Gläser zu befördern.

5) Endlich habe ich, im Gegensatze zu den Beobachtungen anderer Chemiker, gefunden, dafs die Titansäure, unter gewissen Umständen, durch Wasserstoffgas zu blauem Titanoxyd, und zwar von vorzüglich schöner blauer Farbe, reducirt wird. Trägt man möglichst fein zerriebene Titansäure in eine überwiegende Menge in einem Porcellan- oder Platintiegel schmelzenden »sauerem« phosphorsauren Natrons, so löst sie sich darin ziemlich leicht bei mäfsiger Hitze auf, und es resultirt eine durch-

scheinende weisse Salzmasse. — Wird diese Masse in einer Kugelhöhre von strengflüssigem Glase möglichst stark erhitzt, und über dieselbe durch Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas geleitet, so nimmt die Masse anfänglich auf der Oberfläche eine schöne *lavendelblaue* Farbe an. Digerirt man nach Beendigung des Versuchs den Inhalt der Kugelhöhre mit Wasser, so löst sich das phosphorsaure Salz, unter Zurücklassung von blauem Titanoxyd, dessen Farbe ausnehmend schön ist, auf. Dasselbe wurde zwei Monate mit Wasser in Berührung gelassen, ohne daß es hierbei seine blaue Farbe veränderte oder verlor. Das auf diese Weise dargestellte Titanoxyd ist an der Luft beständig, verwandelt sich aber bei dem Glühen unter Zutritt der Luft und in Sauerstoffgas in ein weisses Pulver, welches Titansäure ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird diese blaue Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur *nicht* zerlegt; beim Erwärmen mit dieser Säure verliert sie aber ihre Farbe und verwandelt sich in Titansäure. Aus der farblosen Auflösung wird diese Säure durch Zink, Zinn und Eisen wiederum zu blauem Oxyd reducirt.

6) Wird auf den Boden eines Porcellantiegels gereinigtes Zink gebracht, dasselbe sodann mit einem Gemenge von Titansäure und saurem phosphorsauren Natron bedeckt, oder, besser noch, mit der durch Zusammenschmelzen dieser Substanzen erhaltenen Salzmasse, und der Tiegel hierauf mehrere Stunden stark erhitzt, so erhält man blaue, bisweilen violette Salzmassen, welche sich, mit Zurücklassung des blauen Körpers und des Antheils Zinkoxyd, welcher sich nicht in dem phosphorsauren Alkali aufgelöst hatte, in Wasser auflösen.

7) Aehnliche Resultate werden erhalten, wenn statt Zink, Zinn oder Eisen angewendet werden.

Nach den beiden letztgenannten Verfahrensarten bekommt man indessen das blaue Titanoxyd weniger rein, und von keiner so schönen blauen Farbe, als durch die

Reduction der Titansäure mittelst Wasserstoffgas. — Der Umstand, daß ich in mehreren blauen Eisenhohofenschlacken aus verschiedenen Ländern kleine Mengen Titansäure fand, und diese Schlacken einen ähnlichen blauen Farbenton, wie das von mir auf trockenem Wege dargestellte blaue Titanoxyd zeigten, brachte mich auf die Vermuthung, ob nicht vielleicht die blaue Farbe mancher Hohofenschlacken, statt von Eisenoxydul oder Manganoxyd, wie gegenwärtig angenommen wird, von Titanoxyd herrühren möchte. — Nach den so eben mitgetheilten Thatsachen schien es mir nämlich nicht unwahrscheinlich, daß die Titansäure, welche man sehr häufig in Eisenerzen findet, nachdem sie sich bei dem Hohofenprocesse in den gebildeten Schlacken aufgelöst hat, durch das flüssige Roheisen zu Titanoxyd reducirt werden könne, ähnlich wie *aus einer Auflösung auf nassem Wege* und wie bei einigen der mitgetheilten Versuche. War diese Vermuthung in der Wirklichkeit begründet, so mußte man auch aus den wesentlichen Bestandtheilen der Hohofenschlacken mittelst Titansäure auf dem angedeuteten Wege blaue Erdengläser im Kleinen darstellen können! — Die beharrliche Verfolgung dieser Aufgabe führte endlich zu befriedigenden Resultaten. Es gelang, nicht allein durch Zusammenschmelzen von Kieselerde, Kalkerde, Thonerde, Titansäure und Eisen, — sämmtlich chemisch rein — *blaufarbte* Erdengläser zu erzeugen, welche manchen blauen Hohofenschlacken täuschend ähnlich sind, sondern auch aus den genannten Erden in Verbindung mit Titansäure und *eisenfreiem* Zink oder chemisch reinem Zinn.

Ich trage demnach kein Bedenken, die individuelle Ansicht auszusprechen, *daß das blaufarbende Princip in manchen blauen Eisenhohofenschlacken blaues Titanoxyd sey* ¹⁾.

1) Ich erlaube mir hier die Bemerkung, daß auch Berthier in seinem kürzlich erschienenen Werke: *Mémoires ou Notices chimiques*

Eine ausführliche Relation über die Versuche, deren Resultate ich in vorstehender Notiz kurz mittheilte, wird in einem der nächsten Hefte dieses Journals erfolgen, so wie ich überhaupt beabsichtige die Ermittlung der Zusammensetzung und Eigenschaften des Titanoxyds zum Gegenstand weiterer Untersuchungen zu machen.

Schließlich sey mir noch die Bemerkung gestattet, daß das blaue Titanoxyd auch in *technischer* Beziehung Beachtung verdient. Ich habe mittelst desselben auf Porcellan blaue Glasuren erzeugt, welche zwar nicht die Lieblichkeit der Kobaltglasuren besitzen, diesen aber unter allen anderen blauen Glasuren am nächsten kommen, überdies eine ziemliche Dicke zeigen.

Freiberg, im Dec. 1839.

XX. Zerlegung des Tachylyts vom Vogelsgebirge; von C. G. Gmelin.

(Auszug aus einer vom Verfasser mitgetheilten Dissertation.)

Breithaupt beschrieb i. J. 1826 ¹⁾ unter dem Namen Tachylyt ein am Saesebühl, zwischen Dransfeld und Göttingen, in Basalt und Wacke vorkommendes Fossil, welches bis dahin für muschligen Augit gehalten worden. Es findet sich derb und in Platten, zeigt keine Spur von

etc. (Paris 1839. — größtentheils eine Sammlung seiner früheren Arbeiten) p. 341, Titan als das Färbende der Schlacke (*Laitier*) von Alais angiebt. Er sagt, es sey nur eingemengt, und lasse sich durch abwechselndes Behandeln der Schlacke mit Salzsäure und Aetzkalkilauge daraus absondern, gemengt mit dem Doppelten an schwefelsaurem Baryt, von dem man es ferner durch abwechselndes Behandeln mit kohlensaurem Natron und Salzsäure trennen könne. Er verspricht darüber noch eine weitere Untersuchung. P.

1) Kastner's Archiv, Bd. VII S. 112.

Spaltbarkeit, ist im Bruche kleinmuschlig, seltner uneben; glasglänzend auch fettglänzend; undurchsichtig; sammetbräunlich- und rabenschwarz; Härte zwischen Feldspath und Quarz; Eigenschwere = 2,50 bis 2,54; schmilzt vor dem Löthrohr augenblicklich und mit Aufwallen zu brauner, bisweilen blasiger Schlacke. Im Aeußern hat es die meiste Aehnlichkeit mit Obsidian und Gadolinit.

Etwa drei Jahre darauf erhielt der Verf. vom nunmehr verstorbenen Prof. Hundeshagen in Gießen ein Fossil unter der Benennung »Tachylit vom Vogelsgebirge,« welches in seinem Aeußern ganz mit dem von Saesebühl übereinstimmt. Es hat bei $+12^{\circ}$ R. das spec. Gew. = 2,7144 (also ein etwas höheres als jenes). Vor dem Löthrohr schmilzt es außerordentlich leicht zu einem nicht blasigen undurchsichtigen Glas. Ziemlich große Stücke lassen sich auf der Kohle leicht zur Kugel schmelzen. Mit Phosphorsalz schmilzt es zu einer Perle, die, so lange sie heiß, durchsichtig und gelb ist, beim Erkalten aber undurchsichtig wird. Beim Erhitzen des Glases im Reductionsfeuer kommt die Reaction einer eisenhaltigen Titansäure (rothe Färbung) nicht zum Vorschein, vielmehr wird die Perle eher schwach violett gefärbt, wie von reiner Titansäure. Borax schmilzt mit dem Tachylitpulver zu einer nicht blasigen, auch nach dem Erkalten durchsichtigen Perle.

Dieses Fossil diente zur Analyse, deren Gang im Allgemeinen folgender war. Das geschlämte und scharf getrocknete Fossil wurde mit rauchender Salzsäure ¹⁾ übergossen, und die ohne alle Gasentwicklung abgeschiedene Kiesel-erde nach 24 Stunden auf einem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Ammoniak gefällt, und der abgesonderte Niederschlag in Salzsäure gelöst; die Lösung, zur Austreibung der

1) Bei einer früheren Analyse, die aber einen Ueberschuß von 6 Proc. ergeben hatte, wurde das Fossil durch Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen.

Salzsäure, mit Schwefelsäure eingetrocknet, dann mit vielem Wasser verdünnt und eine Stunde im Sieden erhalten. Der entstandene Niederschlag, nach dem Glühen mit Salzsäure und Ammoniak behandelt, wurde in Titansäure und Eisenoxyd zerlegt. Aus der titanfreien Auflösung wurden Thonerde, Eisenoxyd und Bittererde geschieden. Die zuerst durch Ammoniak gefällte Flüssigkeit lieferte Kalk, etwas Kieselerde, Manganoxydul und Bittererde, Kali und Natron. Für sich gegläht lieferte der Trachlyt 0,497 Proc. ammoniakalisches Wasser.

So fanden sich:

		Sauerstoff.
Kieselerde	50,220	26,094
Titansäure	1,415	0,562
Thonerde	17,839	8,331
Kalk	8,247	2,317
Natron	5,185	1,326
Kali	3,866	0,655
Bittererde	3,374	1,306
Eisenoxydul	10,266	2,338
Manganoxydul	0,397	0,089
Ammoniakalisches Wasser	0,497	
	<u>101,306.</u>	

entsprechend der Formel:



Es ist klar, daß der Tachlyt die Titansäure nicht in Form von Titaneisen enthält; denn dieses würde bei der Behandlung des Steinpulvers mit kalter rauchender Salzsäure nicht zersetzt werden. — Uebrigens wird auch der *geglühte Trachlyt* durch kalte rauchende Salzsäure zersetzt, nur ist die ausgeschiedene Kieselerde bräunlich.

XXI. Das Kaleidopolaroskop;
von Dr. Franz Petrina,
 K. K. Prof. d. Physik in Linz.

Als ich im Monate Mai mit der Polarisation des Lichtes beschäftigt war, suchte ich das Angenehme derselben mit dem Nützlichen zu verbinden, und so entstand eben genannter Apparat.

Bringt man bei einem gewöhnlichen Kaleidoskop in der Augenöffnung einen Doppelspath, oder noch besser ein Nicol'sches Prisma an, legt als Object, anstatt der gefärbten Gegenstände, zwischen zwei dünne, und so viel als möglich reine Glasscheiben, Gypsblättchen von verschiedener Dicke und Form, so hat man einen Apparat, der im polarisirten Lichte überraschend schöne Bilder giebt, und zugleich das empfindlichste Reagenzmittel für polarisirtes Licht ist.

Ein jeder Körper, geplättet oder nicht, giebt, in einer bestimmten Richtung durch den Apparat angesehen, mehr oder weniger polarisirtes Licht, auch selbst dann, wenn er nicht unmittelbar von den Sonnenstrahlen getroffen wird.

Das unmittelbare Sonnenlicht ist nicht im geringsten polarisirt, auch dann nicht, wenn es durch eine Wolke gegangen ist ¹⁾).

Zieht man an einem ganz heiteren Tage um die Sonne concentrische Kreise, führt den Apparat in denselben herum, so fängt die Polarisation nicht weit von der Sonne an, ihre Menge nimmt bis zu einem gewissen Kreise zu, und darn wieder ab. Dasselbe findet auch statt, wenn man die Kreise durch den Mittelpunkt zieht. Die Winkel der verschiedenen Polarisationsgrade anzu-

1) Diese Annalen, Bd. XXXII S. 127.

geben fehlt es mir bis jetzt an zuverlässigen Apparaten, doch scheint mir gewiß zu seyn, daß die Menge des polarisirten Lichtes von der Reinheit der Atmosphäre abhängig sey; denn an verschiedenen, wiewohl heiteren Tagen, ja an einem und demselben Tage zu verschiedenen Stunden, gab ein und derselbe Kreis, eine und dieselbe Entfernung von der Sonne, eine verschiedene Menge vom polarisirten Lichte.

Das Mondlicht ist, selbst im ersten Viertel, in sofern man es nicht zu früh nach dem Untergange der Sonne, wo noch das Licht des blauen Himmels einen Einfluß übt, untersucht, kaum merklich polarisirt.

Keine Flamme, wie auch die glühende oder zum Theil brennende Kohle strahlt polarisirtes Licht aus, nur muß man, wenn man sich davon überzeugen will, die Versuche so anstellen, daß kein Tages-, noch ein anderes reflectirtes Licht zu den Gypsblättchen gelangt.

Das Licht eines starken Wetterleuchtens fand ich etwas polarisirt.

Bringt man vor den Glimmerblättchen einen Spiegel an, der sich unter einem jeden Winkel stellen läßt, so kann man sich zu jeder Zeit, und mit jedem Lichte, polarisirte Strahlen verschaffen. Ich fand, daß Glimmerplatten auf schwarzem Grunde liegend überhaupt die besten Spiegel sind, indem sie das meiste Licht und am regelmäßigsten reflectiren. Die Versuche mit einfarbigem Lichte, so wie mit Farbenspectern, sind sehr interessant.

Linz, im Juli 1839.

XXII. Ueber eine Verbesserung in der Construction des Kalkspathprisma mit einfachem Bilde.

Das Kalkspathprisma mit einfachem Bilde (*single vision prism of calcareous spar*), welches Hr. Nicol vor einigen Jahren erfand ¹⁾, eignet sich zwar vorzüglich gut zur Untersuchung der Polarisations-Erscheinungen, hat aber wegen seiner Länge, die viel gröfser als seine Dicke oder Breite ist, nur ein verhältnismäfsig kleines Gesichtsfeld. Um diesem Mangel abzuhelpen, empfiehlt Hr. N. im *Edinb. New philosoph. Journ. Vol. XXVII p. 332*, folgende Construction.

Man verschaffe sich zwei Kalkspath-Rhomboëder von solcher Gröfse, dafs die kurze Diagonale ihrer Endflächen (darunter die kleineren Flächen verlängerter Rhomboëder verstanden) vier Zehntelzoll misst. Jedem Rhomboëder gebe man eine neue Endfläche, die unter 68° gegen die stumpfe Seitenkante neigt, und schleife dann, von der gegenüberliegenden stumpfen Ecke her, eine Fläche, die mit der eben genannten einen rechten Winkel macht. Hierauf polire man sämtliche Flächen, kette die Stücke in den beiden letzteren Flächen mit Kana-dabalsam an einander, und beklebe, was von den natürlichen Flächen stehen geblieben ist, mit schwarzem Papier.

Bei Ausführung dieser Construction ist die gröfste Genauigkeit nothwendig. Die entsprechenden Winkel beider Stücke müssen gleich seyn, so wie die End- und Durchschnichts-Flächen genau winkelrecht auf dem Hauptschnitt. Bei Unregelmäfsigkeiten in dieser Hinsicht, wer-

1) *Annalen*, Bd. XXIX S. 182. Was die Theorie des Instruments betrifft, so sehe man den Aufsatz von Spafsky, *Ann Bd. XXXIV* S. 168. P.

den die kreisrunden Ringe entsteht. Um sich von der richtigen Construction zu überzeugen, richte man das Prisma aus der Entfernung von zwei bis drei Ellen auf ein Fensterkreuz. Bleibt dieses, beim Drehen des Prismas um seine Axe, unbeweglich, so sind die Endflächen parallel. Dann neige man es, bis eine der Fenstersprossen mit der Vereinigung der beiden Strahlen zusammenfällt; wenn dabei kein Uebergreifen der Sprosse stattfindet oder sie so deutlich erscheint, wie mit bloßem Auge, ist das Instrument als richtig construirt anzusehen.

Zu Beobachtungen mit dem zusammengesetzten Mikroskop eignet sich ein Prisma von den angegebenen Dimensionen am besten; und dazu hat man es gegen die Axe des Mikroskops ein wenig zu neigen. Wenn die (obere) scharfe Ecke des Prismas von dem Beobachter abgewandt ist, muß es gegen ihn geneigt werden.

XXIII. *Große Feuer, Hindernisse für Gewitterausbrüche.*

Es giebt bei Cesena in der Romagna ein Kirchspiel von fünf bis sechs Miglien Umfang, in dessen ganzer Ausdehnung die Bauern, auf den Rath des Pfarrers, von 50 zu 50 Fuß Haufen von Stroh und leichtem Holz errichtet haben, die sie bei Annäherung eines Gewitters in Brand setzen. Diefs (bekanntlich schon von Volta vorgeschlagene (*P*)) Verfahren ist schon seit drei Jahren üblich, und seit der Zeit bleibt diefs Kirchspiel, welches sonst alle Sommer viel von Gewittern und Hagel zu leiden hatte, ganz davon verschont, während die benachbarten Kirchspiele noch immer sehr von diesen Meteorphen heimgesucht werden.

Hr. Arago, der diese ihm von Hrn. Matteucci mitgetheilte Thatsache im *Annuaire du Bureau des Lon-*

gitudes pour 1838 anführt, bemerkt dabei, daß die kurze Dauer dieses Versuchs nicht erlaube, das Resultat für recht entscheidend zu halten, und er fügt hinzu, man würde wahrscheinlich genauere Angaben bekommen, wenn man die meteorologischen Beobachtungen aus Bezirken, in denen Hohöfen und andere große Hüttenfeuer sehr zahlreich wären, vergliche mit denen aus benachbarten ackerbau-treibenden Landstrichen. Der Vergleich sagt er, ist schon in England gemacht; allein die Resultate, obwohl dem schützenden Einfluß großer Feuer äußerst günstig, setzen doch diesen Einfluß nicht außer Zweifel. Die Hohöfen sind nämlich in England überall da häufig, wo es viele Erzgruben giebt; die Seltenheit der Gewitter in diesen Gegenden kann also eben sowohl der Natur des Bodens zugeschrieben werden, als der Wirkung der ungeheuren Feuer, die zur Behandlung der Erze erforderlich sind.

Hr. Matteucci weist nunmehr einen andern Ort nach, wo der Einfluß von Erzgruben nicht den der großen Feuer verwickelt machen kann. Bei einer Reise in den Apenninen fand er, daß die Kantone, wo man Holzkohlen macht und Schwefel läutert, sehr selten von Gewittern und nie von Hagel betroffen werden. Man sagte ihm, daß der Kanton, in welchem sich die Schwefelöfen befinden, seit fünf Jahren nur ein einziges Gewitter mit Hagel erlebte, und daß die Stelle selbst, wo diese Öfen stehen, verschont blieb. Der besagte Ort ist Perticaja, bei Rimino, wo es sehr viele solcher Öfen giebt. (*Compt. rend. T. IX p. 605.*)

I. *Ueber Höfe und Nebensonnen;
von G. Galle.*

(Schluß von Seite 31.)

Nach Vorausschickung dieser numerischen Ergebnisse der Beobachtungen stelle ich die Theorie der Erscheinungen, in so weit ich sie mir erklären zu können glaube, in folgende Uebersicht zusammen.

I. Von der Krystallform des Eises.

Aus mehreren unmittelbaren Beobachtungen der Schneekrystalle, so wie aus dem was die Gesammterrscheinungen der Ringe und Nebensonnen schliessen lassen, kann man kaum umbin, anzunehmen, daß das Krystallsystem des Eises das drei-und-einaxige oder rhomboëdrische sey. Auch sprechen die optischen Untersuchungen des dichten Eises dafür, obwohl es nicht nothwendig ist, daß das dichte Eis mit den Schneekrystallen zu demselben System gehöre. Es sind freilich auch einige Analoga aufgefunden worden, wonach es wahrscheinlich ist, daß die sechsstrahligen Schneesterne und selbst die sechsseitigen Blättchen eher für Gruppierungen und Zwillingsverwachsungen anderer Systeme als des rhomboëdrischen zu halten wären; jedoch ist dieß einestheils nicht durch directe Beobachtungen festgestellt, anderntheils ist es für das Folgende gleich, ob die rhomboëdrischen Formen wirklich oder scheinbar sind, daher ich zunächst bei der ersteren Annahme stehen bleibe. Für die Erklärung der gewöhnlichen und am zuverlässigsten beobachteten farbigen Ringe, Nebensonnen und weißen

Streifen, bedarf es nur der Annahme von dreierlei Flächen, deren Nicht-Existenz im Falle des drei- und einaxigen Systems ungewöhnlich seyn würde, und die von den Beobachtern der Schneekrystalle wirklich gesehen, wenn auch nicht gemessen worden sind! (Man vergleiche hierüber Berzelius, Jahresbericht, No. III S. 57, Haidinger, *Edinb. Journ. of sc.* VI, p. 278.) Diese Flächen sind:

1) die des sechsseitigen mit der Hauptaxe parallelen Prismas, von denen die vorderen mit A' , A'' , A''' , die hinteren mit $[A']$, $[A'']$, $[A''']$ bezeichnet werden mögen, und wo $[A']$ der A' , $[A'']$ der A'' , $[A''']$ der A''' parallel sey;

2) die gegen die Hauptaxe unter einem Winkel von $60^\circ 19', 41''$ geneigten Endflächen, welche, wenn sie allein vorhanden wären, eine stumpfe doppelt sechsseitige Pyramide bilden würden. Die sechs vorderen Flächen dieser Art seyen oben mit B' , B'' , B''' , unten mit B_1 , B_2 , B_3 bezeichnet, und die ihnen parallelen mit $[B']$, $[B'']$, $[B''']$, $[B_1]$, $[B_2]$, $[B_3]$;

3) die auf der Hauptaxe senkrechten Endflächen C und $[C]$, welche, wenn sie vorherrschen, den Krystall in eine sechsseitige Tafel verwandeln, wie ich deren z. B. 1838 Jan. 11 wahrgenommen habe. (S. die Beobachtungen.)

Der Eiskrystall erlangt also die Form Fig. 2 Taf. I. Denkt man sich um denselben eine Kugel von unendlichem Halbmesser beschrieben, so werden seine Flächen größte Kreise, und die auf den Flächen (nach aussen) errichteten Senkrechten werden Punkte, die mit den Buchstaben der zugehörigen Flächen A' , A'' u. s. w. bezeichnet werden mögen. Mittelst dieser Abbildung des Krystalls auf der Kugel berechnet man die gegenseitigen Neigungen der Flächen, indem man die einzelnen Punkte dieser Kugel zu einem Netze von sphärischen Dreiecken verbindet, wodurch man erhält:

$$\begin{array}{lll}
 A'A' = 0^\circ & B'A' = 60^\circ 19',4 & CA' = 90^\circ \\
 A'A'' = 60 & B'A'' = 75 \cdot 40,0 & C[C] = 180 \\
 A'A''' = 120 & A'A''' = 104 \cdot 20,0 & \\
 A'[A'] = 180 & B'[A'] = 119 \cdot 40,6 &
 \end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
 B'B' = 0^\circ & B'B_1 = 120^\circ 38',8 & CB' = 29^\circ 40',6 \\
 B'B'' = 28 \cdot 39,9 & B'B_2 = 129 \cdot 13,2 & CB_1 = 150 \cdot 19,4 \\
 B'B''' = 50 \cdot 46,8 & B'B_3 = 151 \cdot 20,1 & \\
 B[B'] = 180 \cdot 0,0 & B'[B_1] = 59 \cdot 21,2 &
 \end{array}$$

Hier bezeichnet z. B. CB' die Neigung der auf der Fläche C errichteten Senkrechten gegen die Senkrechte auf der Fläche B' , u. s. w., und man muß von diesen Winkeln die Ergänzungen zu 180° nehmen, wenn man die Neigungen der Flächen selbst (d. i. die Winkel der durch sie gebildeten Prismen) haben will ¹⁾).

II. Die Ringe von 22° Halbmesser.

Es sind im Allgemeinen zwei Umstände, die bei der unregelmäßigen Zerstreuung der Eiskrystalle in der Atmosphäre bewirken, daß bestimmte Stellen des Himmels vor den übrigen, von welchen ebenfalls gebrochenes oder zurückgeworfenes Licht in's Auge kommt, vorglänzend seyn können. Dieses ist 1) *die Wirksamkeit* der Strahlen, dieses Wort in dem Sinne wie bei der Theorie des Regenbogens genommen, also das Stattfinden eines Maximums oder Minimums der Ablenkung für den einzelnen Krystall; 2) *die Menge* der Strahlen von verschiedenen Krystallen. Nach diesen beiden Principien ordnen sich

1) Nachdem die erste Abtheilung des vorliegenden Aufsatzes bereits gedruckt ist, ist es mir erfreulich, die Annahmen rücksichtlich der geneigten Endflächen B durch Beobachtungen von Prof. Kämtz (in seinen so eben erschienenen Vorlesungen über Meteorologie, S. 162) bestätigt zu finden, da die Tab. IV Fig. 10 daselbst gezeichnete Neigung wenig von den geforderten 60° abzuweichen scheint.

die zu erklärenden Erscheinungen in drei Gruppen: 1) *die farbigen Ringe*, denen das Princip der Wirksamkeit zu Grunde liegt; 2) *die weissen Kreise und Streifen*, denen das Princip der Menge zu Grunde liegt; 3) *die Nebensonnen* (und Nebenmonde), bei denen beide Principien zugleich in Anwendung kommen, und die daher die größte Helligkeit besitzen.

Was zunächst die Ringe von 22° Halbmesser betrifft, so sind sie, dem Obigen zufolge, als das Gemisch aus zwei Ringen von nahe gleichem Halbmesser zu betrachten. — Der eine derselben entsteht durch die abwechselnden Flächen A des regulär sechsseitigen Prismas, welche genau und unter allen Umständen Prismen von 60° mit einander bilden. Nimmt man das Brechungsverhältniß des Roth und Blau (darunter die Fraunhofer'schen Linien B und G verstehend) zu

$$n=1,31171 \text{ und } =1,32179$$

an, so erhält man nach (5) für die Einfallswinkel im Falle des Minimums der Ablenkung:

$$a=40^\circ 59',1 \text{ und } =41^\circ 22',1,$$

und für die Ablenkungen (oder die Ringhalbmesser):

$$c=21^\circ 58',1 \text{ und } =22^\circ 44',1. —$$

Der zweite Ring entsteht durch die geneigten Endflächen B' und B_1 , welche an den Seiten des Krystalls einander gegenüberliegen und Prismen von $59^\circ 21',18$ mit einander bilden. Bei diesen werden die Einfallswinkel und Ablenkungen im Falle des Minimums;

$$a=40^\circ 30',0 \text{ und } =40^\circ 52',6$$

$$c=21^\circ 38',8 \text{ und } =22^\circ 24',0. —$$

Es kann selbst, wenn die relative Ausdehnung der Flächen es gestattet (bei dünnen Blättchen ist dies nicht der Fall), ein dritter Ring von nahe demselben Halbmesser mittelst der Flächen B' und $[A']$ entstehen, welche ein Prisma von $60^\circ 19',4$ bilden. Für diese wird der Ring etwas größer, nämlich:

$$a = 41^{\circ} 13',7 \text{ und } = 41^{\circ} 36',9$$

$$c = 22 \quad 8,0 \text{ und } = 22 \quad 54,4. -$$

In welchem Grade die farbigen Ringe, die die Sonne zum Mittelpunkt haben, vor dem Raume auſserhalb ihrer Peripherie vorglänzend ſeyen, findet man durch die Differentialformel (2) oder durch (1), wobei ich nicht verweile, da die Richtigkeit der Erklärung deſſelben, dem Principe nach, wohl von Niemandem bezweifelt wird. — Um die äußerſte Gränze zu finden, bis zu welcher das Licht durch Prismen von 60° bei nicht-normaler Stellung deſſelben abgelenkt werden kann, ſey allgemein g der Gränzwinkel, vermöge deſſen man hat:

$$n = \frac{1}{\sin g} \dots \dots \dots (10)$$

(also b und a' immer $< g$), dann folgt aus: $b + a' = p$ daſs ſich ſowohl b als a' nur innerhalb der Gränzen

$$p - g \text{ und } g$$

bewegen können. Da nun für Eis

$$g = 49^{\circ} 40',38 \text{ (Roth)}$$

$$g = 49 \quad 9,66 \text{ (Blau)}$$

iſt, ſo bewegen ſich b und a' für $p = 60^{\circ}$ innerhalb der Gränzen

$$10^{\circ} 19',62 \text{ und } 49^{\circ} 40',38 \text{ (Roth)}$$

$$10 \quad 50,34 \text{ und } 49 \quad 9,66 \text{ (Blau),}$$

also die Ablenkung innerhalb der Gränzen:

$$21^{\circ} 58',1 \text{ und } 44^{\circ} 36',0 \text{ (Roth)}$$

$$22 \quad 44,1 \text{ und } 44 \quad 23,5 \text{ (Blau),}$$

ſo daſs die leuchtende Zone, bis wo ſie ſich ganz verliert, eine dem Halbmesser des Ringes ungefähr gleiche Breite hat.

III. Die Ringe von 47° Halbmesser.

Dieſe entſtehen durch die Flächen A des ſechſſeitigen Prismas in Verbindung mit den Endflächen C , wel-

che Prismen von 90° mit einander bilden. Für solche ist im Falle des Minimums der Ablenkung:

$$a \approx 68^\circ 3', 2 \quad c \approx 46^\circ 6', 4 \text{ (Roth)}$$

$$a \approx 69^\circ 10', 4 \quad c \approx 48^\circ 20', 8 \text{ (Blau)}.$$

Es giebt wenig genügende Messungen dieses Ringes, da die meisten Beobachter sich begnügten seinen Durchmesser in runder Zahl $\approx 90^\circ$ oder gleich dem Doppelten des kleineren Ringes anzugeben. Scheiner fand im Jahre 1630 die Distanz des oberen Berührungsbogens zu $47^\circ 40'$, was er als den Halbmesser des Ringes angiebt, Weidler fand 1735 $45^\circ \frac{1}{2}$, de Fouchy (*Hist. de l'acad. 1735*) fand 47° . — Die Erklärungsarten, die Brandes für diesen Ring vorschlägt, indem er unter andern das Licht aus einem ersten Prisma in die Luft, und von dieser wieder in ein zweites Prisma gehen läßt, sind aus mehreren Gründen nicht wohl anzunehmen, auch ist die Wirksamkeit der Strahlen nicht dabei nachgewiesen. Fraunhofer nimmt Endflächen von 44° Neigung gegen die Axe an, deren je zwei gegenüberliegende Prismen von 88° und dadurch Ringe von 45° Halbmesser erzeugen. Wenn aber eine Fläche B' gegen die Axe unter 44° geneigt ist, so ist B' gegen B_1 (Fig. 2 Taf. I) unter 92° geneigt, es müßte also allemal gleichzeitig ein zweiter eben so intensiver Ring von 49° Halbmesser entstehen, der die Farben des von 45° , die als rein angegeben werden, undeutlich machen und einen weißlichen breiten Ring von 47° Halbmesser erzeugen müßte, worauf die bisherigen Beobachtungen nicht hindeuten. Zwar kann ich die vorher gegebene Ableitung aus den Flächen C und A auch nicht durch hinlänglich genaue und zahlreiche Beobachtungen erweisen, jedoch hege ich die Hoffnung, daß künftige Messungen sie bestätigen werden, deshalb, weil die Existenz der Flächen C und A durch den Complexus der übrigen Erscheinungen höchst wahrscheinlich ist, und das Erscheinen des Ringes von 47° Halbmesser nur durch ein Vor-

herrschen der Flächen B , oder durch zu geringe Grösse einer der beiden Flächen C oder A gehindert werden könnte, wie in dem Falle sechseitiger dünner Nadeln oder Blättchen¹⁾. — Die Gränzen, zwischen welchen sich bei dem Prismenwinkel von 90° die Grössen a' und b bewegen können, sind:

40° 19',62 und 49° 40',38 (Roth)

40 50,34 und 49 9,66 (Blau),

also schwanken die Ablenkungen zwischen

46° 6',4 und 58° 5',5 (Roth)

48 20,8 und 59 48,6 (Blau),

und bilden eine sich allmählig nach aussen verlierende Zone von 12° Breite.

IV. Einige seltenere Ringe von verschiedenen Halbmessern.

Die oben zusammengestellten gegenseitigen Neigungen der Krystallflächen zeigen, dafs schon unter Annahme dieser wenigen, beim drei- und einaxigen Krystallsystem gewöhnlichsten, Flächen A , B , C sich eine grofse Mannigfaltigkeit von Prismen darbietet, die bei gewissen Annahmen über ihre relative Ausdehnung sämmtlich Ringe von verschiedenen Halbmessern erzeugen müssen. Sie werden dies aber nicht alle thun, wenn das Wasser, wie die Beobachtungen anzudeuten scheinen, mehr in Form langer Nadeln oder dünner Blättchen als in Form rundlicher Körner krystallisirt. Von den acht möglichen Prismen nämlich, welche durch die Flächenpaare

1) Nach Abschluß dieses Aufsatzes theilt mir Hr. Bravais, Marine-officier bei der letzten französischen Nord-Expedition, eine Beobachtung in Schweden vom 4. Oct. 1839 mit, die die Distanz des obersten Punktes zu

45° 40' (Roth) und 46° 25' (Blau)

angiebt, die sich also genügend anschliesst.

$A'A''$, $B'A''$, $B'[A']$, CA' , $B'B_1$, $B'B_2$, $B'B_3$,
 CB_1

gebildet werden, und deren Winkel resp.

60° , $75^\circ 40',0$, $60^\circ 19',4$, 90° , $59^\circ 21',2$, $50^\circ 46',8$,
 $28^\circ 39',9$, $29^\circ 40',6$

sind, sind nur die beiden von

60° und $59^\circ 21',2$

von dieser Willkürlichkeit der Krystallisation unabhängig, und müssen unter allen Umständen den (in der That gewöhnlichsten) Ring von 22° Halbmesser erzeugen. Der einzige Grund, der das Erscheinen dieses Ringes verhindern kann, wenn hinlänglich viele Krystalle in der Luft schweben, wäre eine zu große Kleinheit der Flächen, so daß sie zu wenig Licht durchlassen, oder eine etwanige Hemiedrie der Krystalle. Dagegen überzeugt man sich durch Zeichnung des der Hauptaxe parallelen Durchschnitts des Krystalls, wie die Willkürlichkeit in der Länge der Seiten des dadurch gebildeten Achtecks, bei übrigens constanten Winkeln desselben, eine normal-gleichschenklige Stellung der sechs übrigen Prismen sehr leicht unmöglich machen, und daher die Entstehung der zugehörigen Ringe verhindern kann. Ihre Halbmesser würden, wenn sie vorkommen sollten, die folgenden seyn:

Flächenpaar.	Minimum für Roth.	
	Einfallsw.	Ablenkung.
$B'B_3 \dots p=28^\circ 39',9$	$18^\circ 57',0$	$9^\circ 14',1$
$CB_1 \dots p=29^\circ 40',6$	$19^\circ 37',7$	$9^\circ 34',8$
$B'B_2 \dots p=50^\circ 46',8$	$34^\circ 13',4$	$17^\circ 40',0$
$B'A'' \dots p=75^\circ 40',0$	$53^\circ 34',1$	$31^\circ 28',2$

mit Uebergang der schon oben berechneten Prismenwinkel von 90° und $60^\circ 19',4$. — Es existirt nun zwar eine ziemliche Anzahl von Beobachtungen ungewöhnlicher Ringhalbmesser, die mehr oder weniger an diese vier Rechnungsergebnisse erinnern, doch scheinen sie mir

nicht zuverlässig genug, um aus ihrer Uebereinstimmung oder Nicht-Uebereinstimmung weitere Schlüsse zu ziehen. Braun in den *Nov. Comm. Petrop. VI*, p. 433 f., führt eine Menge von Ringen, Nebensonnen und Berührungsbogen an, deren Distanz von der Sonne er gewöhnlich auf 15 Sonnendurchmesser schätzt; aus der übrigen Beschreibung ist es mir aber wahrscheinlich, daß es die gewöhnlichen Ringe von 22° Halbmesser waren. In den *Edinb. Phil. Tr. IV* p. 173 (auch Gilb. Ann. Bd. III S. 357) beschreibt Hall einen Ring, dessen Durchmesser $<12^\circ$ und $>8^\circ$ war. Die Messung wurde aber erst am folgenden Tage (nach genommenen Merkmalen) gemacht, und nach der als getreu bezeichneten Abbildung ist der Durchmesser größer. Ferussac, *Bull. des sc. math. VII*, giebt Beobachtungen aus der Gegend von Rouen; einer dieser Beobachter nennt drei mit der Sonne concentrische Kreise, deren kleinster 35° der größte 70° Durchmesser gehabt habe; ein anderer führt nur zwei Kreise von 10° und von $70^\circ - 80^\circ$ Durchmesser an. In der *Hist. de l'acad. des sc. 1735*, p. 89, citirt du Fay in einer Abhandlung über die von ihm zu Paris beobachteten zahlreichen Ringe und Nebensonnen eine Beobachtung von Muschenbroek vom 23. Febr. 1734, wonach *der Ringhalbmesser mit zunehmender Sonnenhöhe abgenommen habe*, nämlich um:

$$10^h 20^m \dots c = 23^\circ$$

$$11 \quad 0 \dots c = 19 \quad 50$$

$$11 \quad 20 \dots c = 19$$

$$11 \quad 45 \dots c = 18 \quad 30$$

gewesen sey. (Sollte Muschenbroek die Distanz der allmählig aus dem Ringe heraustretenden Nebensonnen von dem Ringe gemessen, den Ort der Nebensonnen als fest, den des Ringes als veränderlich angenommen, und so durch Rechnung dieß ungewöhnliche Resultat erhalten haben?) — Ohne mich länger bei diesen wohl noch nicht fest genug begründeten Anomalien aufzuhal-

ten, betrachte ich nur noch den weissen Ring von 90° Halbmesser, der ein einziges Mal von Hevel am 20. Febr. 1661 gesehen wurde, und eigentlich nicht Ring genannt werden kann, da es nur zwei kleine Segmente waren, die in etwa 90° Distanz von der Sonne den weissen Horizontalkreis schräg durchschnitten und mit diesem »weissliche Kreuze« bildeten. Die Ursache dieses Phänomens bleibt etwas zweifelhaft. Eine einmalige Brechung durch ein Eisprisma mit möglichst grossem Winkel kann als äusserste Gränze nur einen Ring von

$80^\circ 39',2$ Halbmesser

bei einem Prismenwinkel von $99^\circ 20',8$ erzeugen, auch mütste ein solcher farbig seyn. Was Fraunhofer's (und Brandes's) Erklärung betrifft, der den Ring als vollständig betrachtet, und als die Anfangsgränze einer totalen Reflexion im Innern des Krystalls darstellt, so ist einzuwenden, dass diese Anfangsgränze vor dem übrigen total reflectirten Licht nicht bloss nicht vorglänzen, sondern selbst schwächer seyn wird; auch muss erwähnt werden, dass, genau genommen, normal gestellte Prismen von sechs gleichen Seiten mit dieser Erklärung geometrisch nicht vereinbar sind, und eine der beiden Voraussetzungen etwas modificirt werden muss. Denn es sey $ABCDEF$ (Fig. 3 Taf. I) die horizontale Projection des aufrecht stehenden regulär sechsseitigen Prismas, $abcde$ der Weg eines hindurchgehenden und im Innern einmal reflectirten Lichtstrahls, dann ist der grösste Werth, den der Reflexionswinkel Mcb erlangen kann, derjenige, welcher stattfindet, wenn der Strahl den Weg $a'AcDe'$ durchläuft (wo c die Mitte von CB). Diesen Werth findet man durch Auflösung des ebenen Dreiecks DEc zu $49^\circ 6',4$. Die totale Reflexion tritt aber erst bei $49^\circ 9',7$ (Blau) und $49^\circ 40',4$ (Roth) ein.

Nimmt man *dreiseitige* Prismen an, so hindert zwar nichts den Strahl successiv in alle Lagen der totalen Re-

flexion zu bringen, bis er endlich in die Richtung $GBcCH$ fällt, man erhält aber auf diese Weise eine Zone, von nahe gleichförmiger Helligkeit, die in $86^{\circ} 52',0$ (Roth) und $88^{\circ} 47',0$ (Blau) Distanz anfangend, sich bis über die Sonne hinaus erstreckt. Will man also bei der totalen Reflexion stehen bleiben, so muß man die Breite der entstehenden Zone entweder dadurch beschränken, daß man Prismen von sechs gleichen Winkeln, aber *ungleichen Seiten* zu Grunde legt, oder daß man das Licht durch die bisherigen gleichseitigen Prismen *nicht normal* hindurchgehen läßt.

Wenn ersteres der Grund, und zwar der einzige Grund wäre, so sieht man nicht ein, warum Hevel nur Stücke des Ringes, nicht den ganzen Ring, sah, da doch Prismen von allen möglichen Lagen vorhanden waren (wegen der Ringe von 22° und 47° Halbmesser); weitere Entgegnungen nicht zu erwähnen. Und wiederum, wenn eine vorherrschende Menge verticaler Prismen (in der Art wie bei den Nebensonnen) die Unvollständigkeit des Ringes bewirkte, so bedarf es der Annahme der Ungleichseitigkeit nicht mehr, sondern die zweite Annahme einer nicht-normalen Brechung (welche durch die verticale Stellung der Prismen bei merklicher Sonnenhöhe entsteht) ist zur Erklärung schon ausreichend.

Um daher diesen letzteren Weg genauer zu verfolgen, seyen (Fig. 4 Taf. I):

P, P', P'' die Pole der drei Ebenen FA, BC, DE (in Fig. 3 Taf. I), diese Pole in dem Sinne, wie bei Fig. 1, genommen,

S, S', S'', S''' die Richtungen des einfallenden, des zum ersten Male gebrochenen, des reflectirten und des zum zweiten Male gebrochenen Strahls, wiederum im entgegengesetzten Sinne ihrer Fortpflanzung,

p der Prismenwinkel, unter der Voraussetzung, daß die Flächen P'' und P gegen P' gleich, aber

beliebig geneigt sind, dafs also $p = PP' = 180^\circ - P''P'$ ist,

a, α, b Einfallswinkel, Einfallsazimut und Brechungswinkel bei der ersten Brechung,

q, r Einfallswinkel und Reflexionswinkel an der Fläche P' ,

a', b' Einfallswinkel und Brechungswinkel bei der zweiten Brechung,

c die Ablenkung SS'' ,

dann hat man, weil nach dem Gesetze der Reflexion

$$q = 180^\circ - r$$

ist, und wegen

$$P'P = 180^\circ - P'P''$$

jederzeit:

$$b = a' \text{ und } a = b',$$

d. h. der Austritt des Strahls erfolgt unter denselben Winkeln, wie der Eintritt. Vollendet man das gleichschenklige Dreieck $SS'PM'P''S''S'''$, fällt die Senkrechte $MM'M''$ und schreibt $PM = m, PMP' = M$, so wird wegen $PM' = 90^\circ - p$:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{tg} m &= \frac{\cot g p}{\cos \alpha} \\ \cos \frac{1}{2} M &= \sin \alpha \sin p \\ \sin \frac{1}{2} c &= \sin(a + m) \sin \frac{1}{2} M \end{aligned} \right\} \dots (10)$$

und in dem speciellen Falle der normalen Stellung:

$$\frac{1}{2} c = 90^\circ + a - p \dots (11)$$

durch welche Formeln man, wenn a und α gegeben sind, c findet.

Es fragt sich nun, bei welcher Sonnenhöhe (unter der Voraussetzung des Vorherrschens der Prismen mit verticalen Kanten) zuerst total reflectirtes Licht aus dem regulär sechsseitigen Prisma hervordringen kann, und welches bei grösseren Sonnenhöhen die Breite der hervordringenden Zone seyn wird. Zu diesem Ende berücksichtige man, dafs die Verticalebene Mc in Fig. 3 Taf. I jetzt dem grössten Kreise ZP' (wo Z das Zenit ist) und

die Verticalebene Ac jetzt dem größten Kreise $ZS'L$ entspricht, welche mit einander einen Winkel

$$= P'L \text{ (Fig. 4)} = McA \text{ (Fig. 3)} = 49^\circ 6',4$$

bilden, der der Kürze wegen mit L bezeichnet werden möge. Man hat aber, die Höhen von S, S', S'', S''' über $P'PP''$ (dem Horizont) mit h, h', h'', h''' und die Bogen LP, LP' mit l, l' bezeichnend:

$$\left. \begin{aligned} \cos q &= \cos h' \cos l', \quad l = p - l', \quad \sin h = n \sin h' \\ \cos b &= \cos h' \cos l, \quad \sin \alpha = \frac{\sin h'}{\sin b}, \quad \sin a = n \sin b \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

also da in unserem Falle

$$p = 60^\circ, \quad l' = L = 49^\circ 6',4, \quad q = \left\{ \begin{array}{l} 49^\circ 40',4 \text{ (Roth)} \\ 49 \quad 9,7 \text{ (Blau)} \end{array} \right\}$$

gegeben sind, wird:

$$h' = 2^\circ 41',5, \quad h = 3^\circ 33',6, \quad (\text{Blau}).$$

$$h' = 8 \quad 41,0, \quad h = 11 \quad 25,3, \quad (\text{Roth}).$$

und wenn man hierauf α und a in (10) substituirt:

$$c = 88^\circ 44',4 \text{ (Blau)}$$

$$c = 86 \quad 45,4 \text{ (Roth)},$$

so daß erst bei $11^\circ \frac{1}{2}$ Sonnenhöhe das total reflectirte Licht vollständig hervordringen kann, und in etwa 87° Distanz von der Sonne als weiß mit einer blauen Gränze erscheinen wird. Ist die Sonnenhöhe größer (bei Hevel's Beobachtung war sie 25°), so kann nicht bloß dasjenige total reflectirte Licht hervordringen, welches sich in der Verticalebene Ac (Fig. 3 Taf. I) befindet, sondern auch solches, was in einer Verticalebene bc sich befindet, wenn nur dadurch nicht (Fig. 4 Taf. I):

$$q < g \text{ d. i. } < \left\{ \begin{array}{l} 49^\circ 40',4 \text{ R.} \\ 49 \quad 9,7 \text{ B.} \end{array} \right\}$$

wird. Um die größte und kleinste Ablenkung zu bestimmen, die bei einer Sonnenhöhe h möglich ist, hat man demnach die beiden Data:

$$1) q = g = \left\{ \begin{array}{l} 49^\circ 40',4 \text{ R.} \\ 49 \quad 9,7 \text{ B.} \end{array} \right\}, \quad 2) l' = L = 49^\circ 6',4$$

mittels deren man aus (12) a und α , und aus (10) c

findet. Für $h=25^\circ$ wird die äußere Gränze des auf diese Weise total reflectirten Lichtes:

$$c = \left\{ \begin{array}{l} 84^\circ 53',8 \text{ R.} \\ 86 \quad 21,2 \text{ B.} \end{array} \right\}$$

die innere Gränze:

$$c = \left\{ \begin{array}{l} 79^\circ 43',8 \text{ R.} \\ 79 \quad 57,4 \text{ B.} \end{array} \right\}$$

Da nun die Höhe des abgelenkten Strahls S''' (Fig. 4) über dem Horizont gleich der Höhe der Sonne S ist, so hat man eine auf dem weissen Horizontalkreise befindliche Nebensonne von einigen Graden Breite und in 83° Distanz von der Sonne. Mit wachsender Sonnenhöhe nimmt die Distanz ab und die Breite zu. Diese totale Reflexion bildet also in jedem Falle eine Verstärkung des weissen Horizontalkreises (von welchem nachher).

Endlich erinnere ich noch (weniger in der Hoffnung von Hevel's Beobachtung eine genügende Erklärung zu geben, als zur Vervollständigung der vorhergehenden Betrachtungen), daß wegen der begränzten Länge der sechsseitigen Prismen auch die Gröfse h' eine bestimmte Gränze hat, und daß der Werth von h' bei sehr niedrigen Prismen sehr klein seyn wird. In dieser Rücksicht ist klar, daß man den total reflectirten Strahl durch successive Entfernung des Prismas von der normalen Stellung nur bis auf einen gewissen Punkt der Sonne nähern kann, und daß (wenn wir die Annahme der verticalen Kanten fallen lassen) durch die unregelmäßig zerstreuten Prismen eine in 87° Distanz von der Sonne anfangende Zone total reflectirten Lichtes entsteht, die desto schmaler seyn wird, je mehr sich die Krystalle der Form dünner Blättchen nähern. Es wäre leicht, die relative Länge numerisch anzugeben; welche die Prismen haben müßten, um einen 1 oder 2 Grade breiten Ring von 87° Halbmesser zu erzeugen; der der Hevel'schen Angabe von »nahe 90° « ziemlich Genüge leistet, jedoch breche ich hiermit ab, um nicht Annahmen zu häufen,

die zwar erlaubt, aber keiner entscheidenden Prüfung durch die vorhandenen Beobachtungen fähig sind.

Weiter unten sind weisse Nebensonnen, in 90° bis 130° Distanz von der Sonne, zu erwähnen, die mehrere Beobachter gesehen haben, und deren Erklärung ebenfalls etwas ungewiss bleibt. Wenn das Hevel'sche Ringstück unter diese Erscheinungen gehören sollte, so ist eine Erklärung durch die hier erörterte totale Reflexion *nicht* möglich, da die sechsseitigen Prismen, wie eben gezeigt, das Licht höchstens bis auf 87° Distanz von der Sonne abzulenken vermögen ¹⁾).

V. Die weissen Verticalstreifen, welche durch die Sonne gehen, oder die sogenannten Lichtsäulen.

So wie sich die mit der Sonne concentrischen farbigen Ringe durch Brechung erklären, so lassen sich hinwiederum die weissen Kreise und Streifen, die durch die Sonne selbst gehen, auf Reflexion zurückführen, was für die Existenz der angenommenen Krystallflächen eine von dem Bisherigen unabhängige Bestätigung gewährt.

Die einzige noch zu machende Hypothese ist die oben für die Reduction der Beobachtungen schon vorausgeschickte, *dass bei ruhiger Luft die Mehrzahl der Krystalle sich in einer solchen Stellung befindet, dass ihre Hauptaxe vertical ist.* Diese Hypothese liegt allem Folgenden über die weissen Kreise, Nebensonnen und Berührungsbogen (von einander unabhängigen Erscheinungen) ohne Ausnahme zu Grunde. Das gleichzeitige

1) Nach Abschluss dieses Aufsatzes werde ich auf eine Beobachtung in A. Erman's Reise um die Erde, Hist. Bericht, Th. I S. 544, aufmerksam gemacht, wo ein weisser Ring von 85° bis 90° Halbmesser erwähnt wird, der also dem Rechnungsergebnisse sich anschliesst, und wodurch die bisher vereinzelt stehende Hevel'sche Beobachtung bestätigt, der Zusammenhang beider Beobachtungen mit den unten zu erwähnenden weissen Nebensonnen aber unwahrscheinlich gemacht wird.

Erscheinen der farbigen Ringe ist ihr nicht im Wege, da außer den verticalen Krystallen, welche bald mehr, bald weniger vorherrschen, auch immer hinreichend viele von allen möglichen andern Lagen vorhanden seyn werden.

Um allgemein die Richtung eines Strahls nach einmaliger Reflexion zu finden, bezeichne (Fig. 5 Taf. I)

Z , N Zenit und Nadir,

S , S' die Richtungen, in welchen der directe und der reflectirte Strahl gesehen werden;

P den Pol der reflectirenden Fläche, in dem Sinne wie früher bei der Brechung,

i die Neigung der Fläche gegen den Horizont,

h , h' die Höhen des directen und des reflectirten Strahls über dem Horizont,

a , b die Distanzen des Flächenpols und des reflectirten Strahls von dem directen Strahl, d. i. PS und $S'S$,

α , β die Azimute dieser beiden Richtungen in Bezug auf den Verticalkreis der Sonne, d. i. PZZ und $S'ZS$,

dann hat man, den Winkel ZSP mit S bezeichnend und mit Berücksichtigung des Gesetzes der Reflexion:

$$\left. \begin{aligned} \cos a &= -\cos i \sin h + \sin i \cos h \cos \alpha \\ \cos S \sin a &= -\cos i \cos h - \sin i \sin h \cos \alpha \\ \sin S \sin a &= \sin i \sin \alpha \\ b &= 180^\circ - 2a \\ \sin h' &= -\cos 2a \sin h - \sin 2a \cos h \cos S \\ \cos \beta \cos h &= -\cos 2a \cos h + \sin 2a \sin h \cos S \\ \sin \beta \sin h &= \sin 2a \sin S \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Diese Formeln wollen wir zuerst auf die Endflächen des Krystalls C anwenden. — Von allen, reflectirtes Licht in's Auge sendenden, Flächen S' , deren Winkelabstand von der Sonne $= b$, bei denen also auch $PS = a$ ist, haben diejenigen die kleinste Neigung i gegen den Horizont, bei welchen P in dem Verticalkreise ZSN

ZSN liegt; wie man einsieht, wenn man sich *PSS'* um *S* als Mittelpunkt gedreht denkt. Sind also von den Krystallflächen *C* bei ruhiger Luft mehr solche vorhanden, die eine kleine, als solche die eine große Neigung gegen den Horizont haben, so wird von dem mit *SS'* um *S* beschriebenen kleinen Kreise der obere Durchschnitt mit *ZSN* am hellsten seyn. Ähnliches gilt für den unteren Durchschnitt, wenn *P* über und *S'* unterhalb der Sonne liegt. Da nun derselbe Schluss für alle anderen Distanzen *SS'* von der Sonne sich wiederholen läßt, so wird der ganze Verticalkreis *ZSS'* vorglänzen, am entschiedensten bei tiefem Stande der Sonne und in geringer Distanz von derselben. Wenn die Sonne sich dem Horizonte nähert, reicht eine sehr geringe Neigung der Flächen hin, um reflectirtes Licht in's Auge zu senden, daher sind die größten und ausgebildetsten Lichtsäulen immer zur Zeit des Auf- und Untergangs der Sonne beobachtet worden, wo sie dann die Feuerfarbe des Abendroths annehmen. — Da die Verticalität der Lichtsäulen nur scheinbar ist, die reflectirenden Krystallblättchen vielmehr ein horizontales mit der Erdoberfläche concentrisches Stück einer Kugelschale bilden, so liegt die Spitze der Säule dem Beobachter weit näher als der Fußpunkt und aus der nach Sonnenuntergang, an der Spitze zuerst, verschwindenden Beleuchtung kann man die Höhe der Kugelschale über der Erdoberfläche berechnen. — Auf dieselbe Weise wie die Lichtsäulen erklären sich die langen Lichtstreifen auf schwach bewegten Gewässern, wenn sie von der Sonne oder vom Monde beschienen werden.

VI. Die Horizontalstreifen, oder die weißen Kreise, welche in gleicher Höhe mit der Sonne den ganzen Himmel umgeben.

Diese entstehen durch die der Hauptaxe parallelen Flächen *A* des sechsseitigen Prismas. Wegen ihrer Verticalität hat man $i=90^\circ$, also geht (13) über in:

$$\begin{aligned}
\cos a &= \cos h \cos \alpha, & -\sin 2a \cos S &= \sin 2h \cos^2 \alpha \\
\cos S \sin a &= -\sin h \cos \alpha, & -\cos 2a &= -\cos 2h \cos^2 \alpha + \sin^2 a \\
\sin S \sin a &= \sin \alpha, \\
\sin h' &= -\cos 2a \sin h - \sin 2a \cos S \cos h \\
&= \sin h
\end{aligned}$$

oder:

$$h' = h \dots \dots \dots (14)$$

Alle diese Flächen geben also reflectirte Sonnenbilder, die mit der wirklichen Sonne gleiche Höhe haben, die aber mit der Distanz von der Sonne an Intensität verlieren und am schwächsten in dem der Sonne gegenüberliegenden Punkte seyn werden (wegen der Abnahme des Einfallswinkels). Indefs wird der so entstehende weisse Kreis durch die Schweife der verschiedenen auf ihm befindlichen Nebensonnen, und durch andere Brechungen und Reflexionen an den verticalen Krystallen so sehr verstärkt, daß er rings um den ganzen Himmel sichtbar seyn kann.

Der Horizontalstreifen mit dem Verticalstreifen in Verbindung bildet die oft beobachteten *weißen Kreuze*, deren Durchschnittspunkt die Sonne oder der Mond ist.

VII. Die geneigten durch die Sonne gehenden weissen Streifen und Kreise.

Solche können durch die geneigten Endflächen *B* erzeugt werden, und können, wenn Endflächen dieser Art von verschiedenen Neigungen vorkommen sollten, eine große Mannichfaltigkeit darbieten. Die mir über diese Erscheinungen bekannten Angaben sind aber so unzureichend, daß sie zur Bestätigung der bei den Ringen benutzten Fläche *B* nicht beitragen können. Sie zeigen nur, daß die geneigten Endflächen, wegen ihres geringeren Lichteffects bei der Reflexion, in den meisten Fällen kleiner seyn werden, als die Flächen *C* und *A*.

Wenn, wie immer bei verticaler Stellung der Haupt-

axe, die geneigte Endfläche eine constante Neigung i gegen den Horizont hat, und S' (Fig. 5 Taf. I) ein von derselben reflectirter in's Auge kommender Lichtstrahl ist, so denke man sich, wie oben, $S'SP$ um S als Mittelpunkt gedreht, so daß S' und P Kreise beschreiben, deren Halbmesser b und a sind. Ferner denke man sich um N mit $NP=i$ einen dritten Kreis beschrieben. Als dann ist klar, daß von allen Lagen, die der Halbmesser SP einnehmen kann, diejenige das meiste Licht S' in's Auge senden wird, wo der bewegte Pol P in die Neigung i , d. i. die Durchschnitte mit dem um N beschriebenen Kreise, gelangt, da die Mehrzahl der Flächen B der Annahme nach diese Neigung hat, und, wie bei den weißen Kreisen überhaupt, die Menge der reflectirenden Flächen den Mangel der Wirksamkeit der einzelnen ersetzen muß. Beschreibt man die beiden Kreise um S nach und nach für alle möglichen Halbmesser SP und SS' , so übersieht man leicht, daß die vorglänzenden S' eine geschlossene, gegen den Horizont geneigte und zu beiden Seiten des Verticalkreises der Sonne symmetrische Curve beschreiben werden. Die kleinste Höhe dieser Curve (für $PS=90^\circ$) ist die Sonne, die größte (für $PS=90^\circ + h - i$) ist $=2(i-h)$ über der Sonne. Bezeichnet man also mit

H' die Höhe des von der Sonne entferntesten Punktes der Curve über der Sonne,

h' die Höhe desselben Punktes über dem Horizont, und zählt die Höhen von der Sonne oder resp. dem unter ihr befindlichen Punkte des Horizonts aufwärts von 0° bis 360° , so hat man:

$$H'=2(i-h) \quad , \quad h'=2i-h \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Ferner wird, da ein homoëdrischer Krystall aufser den Flächen von der Neigung i auch immer Flächen von der Neigung $180^\circ - i$ hat, gleichzeitig eine zweite Curve entstehen, deren von der Sonne entferntester Punkt die Höhen

$H' = 360^\circ - 2(i+h)$, $h' = 360^\circ - (2i+h)$
haben wird.

Auch von diesen schrägen Streifen gilt, daß sie ihre größte Intensität in der Nähe der Sonne haben und in größerer Distanz nur unter günstigen Umständen sichtbar seyn werden. Ihre Anfänge werden daher schräg liegende, durch die Sonne gehende Kreuze bilden, deren Winkel aber mit der Sonnenhöhe variabel ist, und deren Seiten mehr oder weniger gekrümmt sind.

Wendet man die Gleichungen (15) auf die Endflächen B an, deren Neigung gegen den Horizont etwa 30° ist, wo also $i = 30^\circ$, $180^\circ - i = 150^\circ$, so erhält man für die entferntesten Punkte der entstehenden Curven:

Sonnenhöhe. h	Erste Curve.		Zweite Curve.	
	H'	h'	H'	h'
0°	60°	60°	300°	300°
10	40	50	280	290
20	20	40	260	280
30	verschwindet		240	270
40			220	260
50			200	250
60			180	240

Es sind mir indess keine Beobachtungen bekannt, wodurch ich diese Angaben prüfen könnte. Einige einzelne, bei Brandes aufgeführte, Beobachtungen sind nicht hiermit in Zusammenhang zu bringen, und erfordern entweder eine andere Art der Erklärung oder die Annahme anderer Flächen; zum Theil beziehen sie sich auch nur auf die Anfänge der Curven. Die schräg liegenden blassen Streifen, die, nach einigen Beobachtern, durch die Sonne selbst, nach andern durch die verticale Nebensonne gingen, und sich zum zweiten Male in der Gegen Sonne schnitten (wenn sie anders bis dahin ein Continuum bildeten) können auf die hier angegebene Weise durch einmalige Reflexion *nicht* erklärt werden.

Es wären über diesen Punkt weitere Beobachtungen zu wünschen, unter andern auch deshalb, weil manche frühere Beobachter solche Kreise, von denen sie nur Stücke sahen, in der Zeichnung ganz ausgeführt zu haben scheinen.

VIII. Die Berührungsbogen.

Wie die vorwaltend verticale Stellung der Krystalle einestheils, mittelst der Flächen A , die für die horizontalen Nebensonnen erforderlichen Prismen $A' A''$ mit verticaler Kante herbeiführt, so bedingt sie gleichzeitig, mittelst der Flächen B und C , Prismen mit horizontalen Kanten CA' , $B'[A']$, $B'B_1$, welche zur Erklärung der verticalen Nebensonnen und Berührungsbogen dienen. Der einzige zunächst sich darbietende Unterschied ist der, daß die Kanten der horizontalen Prismen alle möglichen Azimute haben können, während die der verticalen Prismen nach einem festen Punkte, dem Zenit, gerichtet sind; ein Umstand, von welchem sich im Folgenden zeigen wird, daß er die Verlängerung der verticalen Nebensonnen in die Berührungsbogen bewirkt, während die horizontalen Nebensonnen rundliche Flecken bilden.

Von einem Prisma, dessen Kante nach einem bestimmten Punkte des Horizontes gerichtet ist, und dessen Flächen eine bestimmte, gleiche oder ungleiche, Neigung gegen den Horizont haben, wie die CA' , $B'[A']$ u. s. w., die wir hier zu betrachten haben, ist klar, daß eine bestimmte Höhe der Sonne erfordert wird, wenn das Licht wirksam (d. i. bei gleichschenkliger Stellung) hindurchgehen soll; es scheint also, daß bei bestimmten Sonnenhöhen nur einzelne bestimmte Punkte des Himmels vermöge dieser horizontalen Prismen vorglänzen können. Dieses ist aber nicht der Fall. Um uns davon zu überzeugen wollen wir — was nachher gerecht-

fertigt werden soll — für einen Augenblick die Voraussetzung einer strengen Verticalität der Hauptaxe fallen lassen, und wollen annehmen, daß zwar die Kante des Prismas genau nach dem Horizont gerichtet sey, daß es uns aber erlaubt sey, das ganze Prisma (und mit ihm die Hauptaxe) um seine Kante als Axe zu drehen. Es werde sodann diese Drehung, bei einer bestimmten Richtung der Kante und einer bestimmten Sonnenhöhe, so weit fortgesetzt, bis der hindurchgehende Strahl wirksam wird, welcher Moment (bei dieser Art Drehung um die Kante) in der gleichschenkligen Stellung stattfindet, wie oben bei (7) und (8) bewiesen ist.

Für ein in solcher Stellung befindliches Prisma sey nun (Fig. 7 und 8 Taf. I)

Z das Zenit,

S die Sonne,

S'' die Richtung des abgelenkten Strahls, welche in Fig. 7 über, in Fig. 8 unter der Sonne ist,

K die Richtung der Kante des Prismas,

P, P' die beiden Flächenpole desselben, deren Ebene *PP'* durch das Zenit geht und *K* zum Pol hat,

h, H die Höhen der Sonne über der Polebene und dem Horizont,

a, α der Einfallswinkel und das Einfallsazimut, und man bezeichne die Winkel bei *S*:

PSS'' mit γ , *PSN* mit γ' , *MSK* mit γ'' ,

dann hat man:

$$\cos \gamma' = \frac{\operatorname{tg} h}{\operatorname{tg} a}, \quad \cotg \gamma' = \cos a \operatorname{tg} \alpha, \quad \cos \gamma'' = \operatorname{tg} H \operatorname{tg} h \quad (16)$$

und wenn man den Winkel der Ablenkungsebene *SS''* mit der Verticalebene *SZ* . . . χ nennt:

$$S''SK = 180^\circ - \gamma - \gamma'$$

$$\chi = \gamma + \gamma' - \gamma'' \text{ in Fig. 7}$$

$$\chi = \gamma + \gamma' + \gamma'' \text{ in Fig. 8}$$

oder dieß zusammenfassend:

$$\chi = \gamma + \gamma' \mp \gamma'' \quad \dots \dots \dots (17)$$

wo das obere Zeichen für die Punkte über, das untere für die Punkte unter der Sonne gilt. — Richtet man nun die Kante des Prismas successiv nach allen möglichen Punkten des Horizonts, und bringt es auf die bezeichnete Art jedesmal in die wirksame Stellung, so erlangt auch h successive alle möglichen Werthe, und diesen entsprechen bestimmte $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, die man nach der Formel (9) so wie dann auch γ', γ'', χ nach (16) und (17) berechnen kann. Wenn man dies thut, und die durch die einzelnen c und χ bezeichneten Punkte des Himmels durch eine Curve verbindet, so hat man die Erscheinung der Berührungsbogen.

Um jedoch, ehe wir diese Rechnung specieller ausführen, zuvor klar zu machen, inwiefern man die angenommene Verticalität der Hauptaxe ändern darf, und zwar in der beschriebenen partiellen Art, sey erstlich bemerkt, daß, wenn gesagt wird, die Mehrzahl der Krystalle sey vertical, dies nicht so verstanden werden kann, als seyen einige bestimmte Krystalle fortwährend in verticaler, andere fortwährend in geneigter Stellung. Vielmehr werden sie, einzeln genommen, sämmtlich in stetigen Schwankungen begriffen seyn, und nur öfter sich in der verticalen als in einer bestimmten geneigten Stellung befinden, *vorausgesetzt, daß ihre Schwankungen klein sind.* Ferner sey bemerkt, daß, welche geneigte Stellung irgend ein Prisma auch immer einnehmen möge, man sich vorstellen kann, daß die doppelte Schwankung desselben 1) um die Kante als Axe, 2) die Schwankung der Kante selbst (die nach allen möglichen Höhen und Azimuten stattfinden kann), es in diese Stellung gebracht habe.

Die Schwankungen der Kante selbst haben auf die Wirksamkeit der durch das Prisma hindurchgehenden Strahlen (unter übrigens gleichen Umständen) gar keinen Einfluß, und in dieser Beziehung entscheidet bloß die Menge. Die Mehrzahl der Kanten ist aber horizon-

tal. Wenn also auch die Prismen mit geneigten Kanten irgend welche Lichterscheinungen hervorbringen sollten (die sich übrigens unter einander vermischen), so entsteht doch das *vorglänzende* Phänomen durch die horizontalen Kanten. Man hat also bei der Rechnung nur auf diese Rücksicht zu nehmen, und es war nothwendig (wie in Fig. 7 und 8 geschehen ist) die Richtung *K* genau in den Horizont zu setzen.

Anders verhält es sich mit den Schwankungen in dem erstgenannten Sinne. Hier gewährt die natürliche Lage, in der sich das Prisma bei verticaler Hauptaxe befindet, *nicht* unbedingt die grösste Helligkeit, sondern nur in dem ganz speciellen Falle, wo die Sonnenhöhe die erforderliche Grösse hat, um den Strahl gleichschenkelig durch das Prisma hindurchgehen zu lassen. Es sey z. B. (Fig. 9 Taf. I) *AKC* das durch die Flächen *C* und *A* gebildete Prisma, in normaler Stellung, für welches bei verticaler Hauptaxe *AK* vertical und *CK* horizontal ist, dann hat der hindurchgehende (rothe) Strahl *ScaO* das Maximum seiner Wirksamkeit, wenn *ScC* oder die Sonnenhöhe $= 21^{\circ} 56',8$ ist. Ist also die Sonnenhöhe nicht allzuweit von dieser günstigen Grösse entfernt, und macht das Prisma kleine Pendelschwingungen um *K* als Axe, so kommt es auch mit jeder Schwingung einmal in die Lage des Minimums der Ablenkung, und die grössere Wirksamkeit dieser Lage wird über die grössere Häufigkeit der natürlichen Lage (Fig. 9) bis auf einen gewissen Punkt das Uebergewicht behalten, oder wird wenigstens bewirken, daß der der Sonne nächste Punkt des durch diese Brechung erzeugten Berührungsbogens bis auf die gewöhnliche Ring-Distanz von etwa 47° an die Sonne herangerückt wird. Indefs wäre es nicht unmöglich, daß bei sehr ruhiger Luft und ungünstiger Sonnenhöhe der Berührungsbogen dennoch aus dem Ringe herausträte (indem die nicht-gleichschenkligen Prismen durch ihre Menge sich geltend machten), was bei

einer Beobachtung Muschenbroek's der Fall gewesen zu seyn scheint (s. Brandes, S. 492), wo das Roth des Berührungsbogens sich mit dem Blau des Ringes vermischte. Tritt aber diese Trennung nicht ein und ist die Sonnenhöhe doch merklich von der günstigen ($21^{\circ} 56',8$) verschieden, so wird mit wachsender Verschiedenheit wenigstens die *Breite* des Berührungsbogens wachsen und von 46° Distanz anfangend um mehrere Grade über den Ring hinaus gehen können. Die Farben dieser verschiedentlich abgelenkten Strahlen werden sich unter einander und mit denen des Ringes zu Weiß vermischen, bis auf den innern rothen Rand des letzteren. — Alles was in diesem Beispiele von der normalen Stellung des Prismas von 90° gesagt ist, läßt sich eben so für die nicht-normale Stellung, und für das Prisma von 60° , wiederholen; indem man es wiederum um die Kante als Axe mehr oder weniger schwanken läßt, und dadurch Richtungen des abgelenkten Strahls erhält, welche ebenfalls ein Minimum (nämlich bei der gleichschenkligen Stellung) erlangen, das aber in größeren Distanzen von der Sonne *und außerhalb ihres Verticals* liegt, wie die Formeln (16) und (17) zeigen.

Man muß indess, wenn diese Schlüsse nicht an Strenge verlieren sollen, festhalten: 1) daß die Schwankungen der Krystalle klein seyn müssen, 2) daß die Sonnenhöhe nicht viel von der günstigsten GröÙe abweichen darf. Im entgegengesetzten Falle endigt der Conflict, in den bei diesem Phänomen die beiden Principien der Wirksamkeit und der Menge gerathen, nicht mit dem Ueberwiegen des einen oder des andern, sondern meist mit der Zerstörung alles Effects. Da namentlich in Bezug auf den zweiten Punkt eine jede gleichschenklige Stellung des Prismas eine besondere Sonnenhöhe erfordert, die ihr am günstigsten ist, da also eine bei normaler Stellung günstige Sonnenhöhe für die nicht-normalen Prismen zugleich ungünstig ist, so erlangen die

Berührungsbogen in der Wirklichkeit bei weitem nicht die Ausdehnung, bis wohin man sie durch Rechnung verfolgen kann, wenn man in (16) und (17) für h nach und nach alle möglichen Werthe setzt. Vielmehr verlieren sie sich gewöhnlich schon in einigen Graden Distanz von dem Vertical der Sonne. — In wie weit die Menge der Brechungen durch ungleichschenklige Prismen unter Umständen die Gestalt der aus den gleichschenkligen Prismen folgenden Berührungsbogen ändern kann, läßt sich durch Rechnung schwer ermitteln; da aber bei *kleinen* Abweichungen von der gleichschenkligen Stellung die Aenderung der Form gewisse kleine und angebbare Gränzen nicht überschreiten kann, und *große* Abweichungen die Erscheinung meist zerstören, so gehe ich auf diese Variabilität nicht näher ein. Es ist aber durch die Erwähnung dieses Umstandes einleuchtend, daß man aus den Messungen der Berührungsbogen nur in seltenen Fällen oder durch complicirte Rechnungen Resultate für das Brechungsverhältniß oder die Krystallwinkel des Eises ziehen kann. Auch folgt, daß der obere und der untere Berührungsbogen eines und desselben Ringes nicht bloß verschiedene Krümmung haben werden (dies folgt aus (16) und (17)), sondern auch etwas verschiedene Distanz von der Sonne haben können, wenn die Krystalle des einen Bogens weiter als die des andern von der günstigen Stellung entfernt sind. (Vergl. Kämtz, Meteorol. III, S. 127.)

Die Prismen, durch welche die beobachteten Berührungsbogen der Ringe von 22° und 47° Halbmesser entstehen, sind die drei des Eiskrystalls (Fig. 2 Taf. I), welche bei verticaler Hauptaxe horizontale Kanten haben, nämlich:

$B'[A'] = 60^\circ 19',4$, $B'B_1 = 59^\circ 21',2$, $CA' = 90^\circ$.
Da bei diesen Prismen die Einfallswinkel im Falle der normal-gleichschenkligen Stellung (für das Roth) resp. sind:

$\alpha = 41^\circ 30',7$, $\alpha = 40^\circ 30',0$, $\alpha = 68^\circ 3',2$,
und die Neigungen der Flächen A , B , C gegen den Horizont bei verticaler Hauptaxe

90° , $29^\circ 40' 6$, 0° ,

so sind die für die oberen Berührungsbogen günstigsten Sonnenhöhen ,

Ring von 22° { Prisma $B'[A']$. . . $H = 19^\circ 5',7$
 { Prisma $B'B_1$ $H = 79 10,6$

Ring von 47° , Prisma $C'A'$ $H = 21 56,8$

so daß also fast eine und dieselbe Sonnenhöhe, von etwa 20° , für beide Ringe die günstigste ist. Da bei dieser Sonnenhöhe mehrere der ausgezeichnetsten Phänomene beobachtet worden sind, wo beide Berührungsbogen gleichzeitig sichtbar waren, so schien mir dieses einer der entscheidendsten Gründe, daß die Neigung der Endfläche B gegen die Hauptaxe (etwa 60° , nicht aber 30° , betrage, was für die bisher betrachteten Erscheinungen gleichgültig gewesen wäre. — Untere Berührungsbogen können nur durch die beiden Prismen $B'[A']$ (oder eigentlich $[A']B_1$) und AC entstehen; bei welcher Bezeichnung ich, wie auch oben, diejenige Fläche voranstelle, durch die der Strahl zuerst eindringt. Die günstigsten Sonnenhöhen für dieselben sind:

Ring von 22° , Prisma $[A']B_1$. . . $H = 41^\circ 13',7$

Ring von 47° , Prisma $A'C$ $H = 68 3,2$.

Wenn also letzterer Bogen überhaupt jemals gesehen worden ist, so muß es in ziemlich südlichen Gegenden gewesen seyn, wo er einige Intensität erlangt hat.

Wenn man einen Berührungsbogen für eine bestimmte Sonnenhöhe berechnen und durch Punkte construiren will, so muß man von jedem einzelnen Punkte 1) die Ablenkung c von der Sonne, 2) die Abweichung χ seiner Ablenkungsebene von dem Vertical der Sonne kennen. Ohne Rücksicht auf den erwähnten geringen Einfluß, den die Abweichung der Sonnenhöhe von ihrer günstigsten GröÙe auf die Gestalt der Berührungsbogen haben kann,

berechne ich dieselben nach den strengen Formeln (16) und (17), welche die Prismen in genau gleichschenkliger Stellung voraussetzen. Bei dieser Stellung entsprechen aber nicht bloß einem bestimmten h bestimmte $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, \gamma'$, sondern auch umgekehrt einem bestimmten c bestimmte $h, a, b, \alpha, \beta, \gamma, \gamma'$, und wenn die Sonnenhöhe H gegeben ist, bestimmte χ . Zu diesem Behuf folgen unten Tafeln für die gleichschenkligen Stellungen der Prismen von 60° und 90° , durch welche man, wenn eine der acht Größen $h, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma, \gamma'$ gegeben ist, die sieben übrigen findet. Der Prismenwinkel von genau 60° ist gewählt, um sie zugleich für die horizontalen Nebensonnen benutzen zu können, bei denen es auf grössere Schärfe ankommt. Mittelst dieser Tafeln ist die Berechnung der Berührungsbogen sehr leicht. Man nimmt nämlich, mit dem Ringe von 22° anfangend, die den Ablenkungen von 22° bis 27° entsprechenden γ, γ', h aus den Tafeln; dies giebt:

c.	22°.	23°.	24°.	25°.	26°.	27°.
γ	4° 15'	22° 59'	30° 4'	34° 36'	37° 47'	40° 13'
γ'	86 22	70 52	65 40	62 51	61 17	60 28
h	3 10	18 17	25 12	30 17	34 18	37 40
$\gamma + \gamma'$	90 37	93 51	95 44	97 26	99 4	100 41

berechnet dann die γ'' nach der Formel

$$\cos \gamma'' = \operatorname{tg} h \operatorname{tg} H$$

zieht sie von den $\gamma + \gamma'$ nach (19) ab oder legt sie zu, und erhält dadurch folgende Werthe für χ , für die Sonnenhöhen von 0° bis 50° :

H.	Berührungsh.	c =	22°.	23°.	24°.	25°.	26°.	27°.
0°	oben	$\chi =$	0° 37'	3° 51'	5° 44'	7° 26'	9° 4'	10° 41'
10	oben	$\chi =$	1 10	7 12	10 29	13 21	15 59	18 30
20	oben	$\chi =$	1 48	10 46	15 36	19 43	23 27	27 0
30	oben	$\chi =$	2 27	14 51	21 31	27 8	32 16	37 9
40	unten	$\chi =$	178 47	172 51	169 57	167 44	165 52	164 13
	oben	$\chi =$	3 17	19 57	28 59	36 46	43 59	51 3
	unten	$\chi =$	177 57	167 45	162 29	158 6	154 9	150 19
50	oben	$\chi =$	4 24	27 3	39 51	51 32	63 27	77 37
	unten	$\chi =$	176 50	160 39	151 37	143 20	134 41	123 45

Eben so für den Ring von 47°, von $c=47^\circ$ bis $c=50^\circ$.

c.	47°.	48°.	49°.	50°.	51°.	52°.
γ	7° 25'	10 34'	12° 48'	14° 35'	16° 3	17° 18'
γ'	86 32	85 16	84 32	84 5	83 49	83 41
h	9 0	12 53	15 40	17 54	19 45	21 20
$\gamma+\gamma'$	93 57	95 50	97 20	98 40	99 52	100 59

H.	Berührungsb.	c =	47°.	48°.	49°.	50°.	51°.	52°.
0°	oben	$\chi =$	3° 57'	5° 50'	7° 20'	8° 40'	9° 52'	10° 59'
10	oben	$\chi =$	5 33	8 9	10 10	11 56	13 30	14 56
20	oben	$\chi =$	7 15	10 37	13 12	15 25	17 23	19 10
30	oben	$\chi =$	9 12	13 26	16 39	19 25	21 50	24 1
40	oben	$\chi =$	11 35	16 55	20 57	24 23	27 24	30 7
50	oben	$\chi =$	14 50	21 39	26 52	31 18	35 12	38 44
50	{ unten	$\chi =$	173 4	170 1	167 48	166 2	164 32	163 14

Nach diesen Datis ist die Fig. 6 Taf. I gezeichnet. In derselben bedeuten die verschiedenen concentrischen Kreise die Ablenkungen c von Grad zu Grad, und die Zahlen an der äußeren Peripherie die Abweichungen χ von dem Verticalkreise der Sonne. Die durch den obersten und untersten Punkt gehenden Curven sind die verschiedenen, den beschriebenen Sonnenhöhen entsprechenden Berührungsbogen. Diese Curven geben indess kein ganz richtiges Bild, da sie eigentlich auf eine Kugel aufgetragen werden müssen. Auch wird die relative Ausdehnung der Krystallflächen, und die Bedingungen für die Entstehung der Berührungsbogen überhaupt, sie selten so ausgedehnt erscheinen lassen. Ein Beispiel des Abbrechens eines Berührungsbogens mitten in gleichförmigem Cirrus findet sich unter meinen Beobachtungen 1838 April 22 ¹⁾, bei etwa 40° Sonnenhöhe; welche Erscheinung ich daselbst als Ring aufgeführt habe, weil mir damals unbekannt war, daß die Theorie für diese Sonnenhöhe auf Berührungsbogen führe, deren Krümmung denselben Sinn wie die Krümmung des Ringes hat. — Die Zeichnung des Phänomens, welches Lowitz in St. Petersburg beobachtete, scheint sich auf eine Sonnenhöhe von etwa 30° zu beziehen. Aus Fig. 6 sieht man, wie der untere Berührungsbogen des Ringes von 22° alsdann eine größere Krümmung als alle übrigen Kreise und Bogen haben mußte, was Lowitz ausdrücklich angiebt; der obere Berührungsbogen mußte schon sehr flach seyn und sich zum Theil mit dem elliptischen Nebenringe vermischen; der obere Bogen des Ringes von 47° mußte mit dem Ringe ungefähr gleiche und entgegengesetzte Krümmung haben. Was die beiden oberen Berührungsbogen betrifft, so ist überhaupt zu bemerken, daß der des Ringes von 47° den Sinn seiner Krümmung bei höherer Sonne ändert, als der des Ringes von 22° , daß also im Durchschnitt mehr (nach

1) Für genauere Messung hatte ich kein Instrument zur Hand.

unten) convexe Bogen an dem gröfseren als an dem kleineren Ringe erscheinen werden. Dafs die Berührungsbogen auch ohne die zugehörigen Ringe entstehen können, ist aus dem Bisherigen hinreichend klar. Beispiele abwärts gekrümmter Berührungsbogen findet man unter andern bei Aepinus *Nov. Comm. Petrop. VIII p. 392*.

Noch sahen Lowitz 1790 in St. Petersburg und Hansteen, Schult und Segelke 1826 in Norwegen lebhaftere Berührungsbogen des gröfseren Ringes, für welche der Winkel χ im Berührungspunkte etwa 120° seyn mochte, jedoch (nach Brandes) nicht ganz übereinstimmend bei beiden Beobachtern. Ueber diese Berührungsbogen gewähren mir die bis jetzt angenommenen Krystallflächen keinen Aufschluß. Es würden Abstumpfungen der Kanten oder der Ecken erfordert werden. Ich lasse daher diese seltene Erscheinung für jetzt auf sich beruhen. Vielleicht dafs die vorliegenden Untersuchungen, mit denen ich deshalb in die Oeffentlichkeit zu treten wage, einige zweckmäfsige Gesichtspunkte für künftige Beobachtungen darbieten, um die Theorie der Ringe und Nebensonnen, und die Kenntniß der Krystallform des Eises gegenseitig zu der Evidenz zu führen, deren beide fähig zu seyn scheinen.

IX. Die horizontalen Nebensonnen.

Wenn es sich um die Bestimmung des Brechungsverhältnisses der atmosphärischen Eiskrystalle handelt, so ist, unter Voraussetzung der Richtigkeit der Theorie, die Beobachtung keines Theils der hierher gehörigen Phänomene wichtiger, als die der horizontalen Nebensonnen; einestheils, weil sie häufig genug sind, um zahlreiche Messungen zu erhalten, andernteils weil keine Ungewissheit über den Prismenwinkel obwaltet. Die Formeln zur Berechnung derselben sind oben, für die Reduction der Beobachtungen, schon vorausgeschickt. Besonders zu bemerken ist nur noch: *dafs die bisher angenommenen*

nen Krystallflächen nicht ausreichend sind, um horizontale Nebensonnen des Ringes von 47° Halbmesser zu erzeugen. Es existiren zwar sehr wenige Beobachtungen darüber, und mehrere Beobachter, die die Phänomene am ausgebildetsten sahen, bemerken ausdrücklich, *dass der grössere Ring keine Nebensonnen hatte*, jedoch will ich aus der Undeutlichkeit der mir davon zu Händen gekommenen Beschreibungen noch nicht die Unzuverlässigkeit aller folgern. Denn es wäre möglich, dass Abstumpfungen der Kanten des sechsseitigen Prismas zuweilen vorkämen und in Verbindung mit den sechs ursprünglichen Flächen die nöthigen verticalen Prismen von 90° bildeten. — Zur Reduction der Nebensonnen auf den Horizont dienen die am Schluss folgenden Tafeln für die gleichschenklige Stellung der Prismen von 60° und 90° , und es ist h für unseren Fall identisch mit der Sonnenhöhe.;

Mit wachsender Sonnenhöhe wachsen auch, wenn das Prisma fortwährend in verticaler und gleichschenkliger Stellung bleiben soll, die Einfallswinkel, und man kann nach der Sonnenhöhe fragen, wo die Brechung wegen $\alpha=90^\circ$ ganz aufhört. Setzt man aber in (9) $\alpha=90^\circ$, so geht die erste dieser Gleichungen über in:

$$\sin h = \frac{\sqrt{1 - n^2 \sin^2 \frac{1}{2}p}}{\cos \frac{1}{2}p} \dots \dots (18)$$

und man findet für $p=60^\circ$ und $=90^\circ$ und für $n=1,31171$ respective:

$$h=60^\circ 39',1 \text{ und } =31^\circ 54',7,$$

so dass in kleineren geographischen Breiten als

$$52^\circ 49' \text{ und } 81^\circ 23'$$

es Stellungen der Sonne geben kann, wo diese Nebensonnen nicht möglich sind.

Die von der Sonne abwärts gekehrten Schweife der Nebensonnen entstehen durch die verticalen nicht-gleichschenkligen Prismen, deren Menge ihren Mangel an Wirksamkeit ersetzt. Alle Punkte der Schweife liegen, wie

die Nebensonnen selbst, in gleicher Höhe mit der wirklichen Sonne (und verstärken daher den weissen Horizontalkreis), da nach der Gleichung (6) die Erhöhung des zwei Mal gebrochenen Strahls über der Polebene (hier dem Horizont) immer gleich der Erhöhung des direct gesehenen Strahls ist, für irgend welche Prismen, ihre Stellung möge gleichschenkelig seyn oder nicht.

Bei dem ausgezeichneten Phänomen, welches Lowitz am 29. Juni 1790 zu St. Petersburg beobachtete, erschienen, aufser den von der Sonne abwärts gekehrten Schweifen, noch zwei kurze, der Sonne zugekehrte Ansätze (s. die Zeichnung bei Brandes), die sich schräg abwärts bis an den Ring fortsetzten. Andere Beobachter erwähnen nichts davon. Es läßt sich aber in der That ein (nicht sehr hervorragendes) Maximum der Helligkeit für diese Stelle nachweisen. Aufser den genau verticalen Prismen nämlich, welche gleichschenkelig sind und die Nebensonnen bilden, giebt es noch eine große Menge ebenfalls gleichschenkliger Prismen, welche eine kleine Neigung i gegen den Horizont haben, und Licht in's Auge senden. Unter diesen unzähligen Prismen von der Neigung i ist aber ein Unterschied der Helligkeit; indem diejenigen am hellsten seyn werden, deren Stellung sich der normalen Stellung am meisten nähert, weil bei normalen Prismen die Oeffnung des Prismas am vollständigsten ist. Es sey, um dieß genauer zu verfolgen (Fig. 10 Taf. I) Z das Zenit, P, P', S, S'' dasselbe wie in Fig. 1, der um Z mit $ZK=i$ beschriebene kleine Kreis stelle die Richtungen der Kanten aller Prismen vor, die die Neigung i haben; dann nähert sich dasjenige Prisma der normalen Stellung am meisten, bei welchem die Höhe der Sonne über der Polebene PP' am kleinsten ist. Zieht man also den Verticalkreis SZK , so ist der um den jenseitigen Durchschnittspunkt K als Mittelpunkt beschriebene größte Kreis $P'MP$ diejenige Polebene, von welcher S den kleinsten Abstand hat, und

KSN ist gleichzeitig auf der Polebene und dem Horizont senkrecht, so, daß $SM=h$, $SN=H$ ist. Einem bestimmten $h(=H-i)$ entspricht aber, da das Prisma eine gleichschenklige Stellung haben soll, ein bestimmtes c und $\gamma'(=MSP)$, man findet also sehr leicht, wenn man ZSS'' mit χ bezeichnet:

$$\chi = 180^\circ - \gamma' \dots\dots\dots (19)$$

sobald i und H gegeben sind. Das Maximum von χ findet für $i=H$ statt, wo $\gamma'=90^\circ$, $\chi=90^\circ$ und c =dem Halbmesser des Ringes wird. Läßt man demnach i successive von 0 bis H wachsen, so wird χ , welches anfangs spitz ist, nach und nach stumpfer bis zu $\chi=90^\circ$, und c , welches anfangs die Distanz der Nebensonne ist, wird nach und nach kleiner, bis es gleich dem Halbmesser des Ringes wird. Ist (Fig. 11 Taf. I) Z das Zenit, S die Sonne, N, N' die beiden Nebensonnen, MSM' ein auf dem Vertical der Sonne senkrechter größter Kreis, NSN' der das Zenit umschreibende weiße Horizontalkreis, dann sind es die Verbindungslinien $NM, N'M'$, welche eine größere Helligkeit haben müssen. Wenn man diese Figur mit der von Lowitz gegebenen Zeichnung (s. auch Brandes) vergleicht, so wird man finden, daß die Uebereinstimmung nicht besser gewünscht werden kann ¹⁾.

Was nun meine gänzlich anomalen Messungen von 1839 Juni 2 und Juni 3 betrifft, wo die gemessene Distanz der Nebensonnen um resp. 10 und 9 volle Grade von der berechneten differirt, so weiß ich mir dieses nicht anders als durch die Annahme *einer bestimmten Länge der sechsseitigen Prismen* zu erklären. Hierin suche ich zugleich die Ursache des gleichzeitig gesehenen, den Ring umgebenden elliptischen Segmentes, von welchem also künftige Beobachtungen zeigen müssen, ob

1) Diese Ansätze $MN, M'N'$ bezeichnen auch genau die während des Steigens der Sonne von den Nebensonnen N, N' beschriebenen Wege.

es immer mit den anomalen Nebensonnen verbunden ist, oder auch ohne dieselben gesehen wird. — Ist x die Länge der Seite eines regulär sechsseitigen Prismas, y seine Höhe, so kann ein bei gleichschenkliger Stellung des Prismas (von 60°) hindurchgehender Strahl gegen die Polebene höchstens um einen Winkel geneigt seyn,

dessen Tangente $= \frac{y}{x}$ ist. Diese Neigung ist aber die

früher mit h' bezeichnete Erhöhung von S' (Fig. 1 Taf. I) über der Polebene, es wird also, da einer bestimmten Ablenkung c bestimmte $a, b, \alpha, \beta, \gamma, h'$ entsprechen:

$$\sin h' = \sin b \sin \alpha, \quad y = x \operatorname{tg} h' \dots (20)$$

Bei den Messungen von 1839 Juni 2 und Juni 3 war beide Male c nahe dasselbe, nämlich $25^\circ 37'$ und $25^\circ 44'$, obgleich die Sonnenhöhen etwas verschieden waren. Dieses macht es also erstlich wahrscheinlich, daß diese anomalen Nebensonnen keiner Ursache ihre Entstehung verdanken, die mit der Sonnenhöhe variabel ist (wenn man z. B. besondere Stellungen der Prismen annehmen wollte), sodann zeigt es, daß unter Annahme obiger Erklärung die Länge der Krystalle an zwei verschiedenen Tagen eine gewisse Beständigkeit hätte, ohne welche auch das Phänomen nicht so distinct hätte seyn können. Im Mittel aus beiden Bestimmungen wird:

$c = 25^\circ 40'$, $b = 38^\circ 2'$, $\alpha = 42^\circ 26'$, $h' = 24^\circ 34'$,
mithin:

$$y : x = 0,4571 : 1,$$

so daß die Seitenflächen des Krystalls niedrige Rechtecke wie in Fig. 2 Taf. I waren.

Es ist klar, daß bei diesen Dimensionen und den an den genannten Tagen stattfindenden Sonnenhöhen kein einziges gleichschenkliges Prisma, welches Licht in's Auge sendete, genau vertical seyn konnte; die Nebensonnen müssen sich also etwas tiefer als die wirkliche Sonne auf den schräg abwärts gehenden Ansätzen $NM, N'M'$

(Fig. 11 Taf. I) befunden haben. Denken wir uns nun ferner für einen Augenblick die nahe verticale Stellung der Hauptaxe aufgehoben und die gleichschenkligen Prismen in alle mögliche Lagen zerstreut, so bewirkt die begrenzte Länge der Prismen, daß *überhaupt* kein wirksames Licht aus größeren Distanzen als $25^{\circ} 40'$ in's Auge kommen kann, und daß ein mit dem gewöhnlichen Ringe concentrischer Ring entstehen wird ¹⁾, der ringsherum $3^{\circ} 42'$ von ihm absteht und wo der Zwischenraum zwischen beiden weiß ist. In der Wirklichkeit haben aber die Prismen von geringer Neigung über die von großer Neigung an Menge immer das Uebergewicht. Indem man daher von den Nebensonnen aufwärts nach dem Gipfel des Ringes geht, kommt man auf Prismen von immer größerer Neigung, deren geringe Menge endlich gar keine Helligkeit mehr giebt, so daß die Bildung des Ringes allmählig immer mehr der Wirksamkeit überlassen wird, und zuletzt am Gipfel der äußere Ring ganz mit dem inneren gewöhnlichen Ring zusammenfließt.

Aepinus, der diese den Ring umgebenden elliptischen Bogen, mehrmals beobachtet hat (*Nov. Comm. Petrop. VIII, p. 392*) scheint sie für Verlängerungen der (bei diesen Sonnenhöhen) nach unten gekrümmten Berührungsbogen zu halten, und man kann in der That (nach Abschn. VIII) Sonnenhöhen angeben, wo die berechneten Berührungsbogen (wenn sie sich in der Wirklichkeit so weit fortsetzen sollten) durch die horizontalen Nebensonnen gehen müssen. Aber 1) sind dies nur bestimmte Sonnenhöhen, und die elliptischen Bogen gingen bei allen vorhandenen Beobachtungen *genau durch die Nebensonnen*; 2) hat der obere Berührungsbogen eine andere Krümmung als der untere, und brauchen nicht beide gleichzeitig durch die Nebensonnen zu gehen; 3) bleibt die Frage wegen der Anomalie der Ne-

1) Auf diese Weise ist ein zu Rom gesehenes, in Huygens *Opusc. post.* beschriebenes, Phänomen gezeichnet.

ben sonnen dabei immer unerledigt. Denn daß sie sich nicht als die Durchschnitte des oberen und unteren Berührungsbogens darstellen lassen, brauche ich wohl kaum zu erwähnen (vergl. Abschn. X). — Es wird für künftige Beobachtungen einer besonderen Sorgfalt bedürfen, zu sondern, was den elliptischen Nebenringen und was den Berührungsbogen angehört, da dieselben Umstände, welche jene erzeugen, auch die Entstehung dieser begünstigen.

X. Die Gegen sonnen und die weissen Nebensonnen.

Diese schwächeren Erscheinungen in dem der Sonne gegenüberliegenden Theile des Himmels können, nachdem die möglichen einfachen Refractionen und Reflexionen an dem angenommenen Krystall im Wesentlichen erschöpft sind, nur noch der Total-Reflexion im Innern zugeschrieben werden. Nimmt man wieder, wie in Abschn. IV, den einfacheren und gewöhnlichsten Fall an, daß die beiden Außenflächen P , P'' (Fig. 4 Taf. I) des dreiflächigen Prismas $PP'P''$ gegen die Mittelfläche P' gleiche Neigung haben, so treten wieder die Formeln (10), (11), (12) in Kraft, und die Regel: daß die Winkel des eintretenden Strahls gleich den Winkeln des austretenden sind, so wie: daß bei verticalen Prismen die Höhe des abgelenkten Strahls über dem Horizont gleich der Sonnenhöhe ist. Man verallgemeinert aber letzteres sogleich noch dahin: *daß nur die Mittelfläche P' vertical zu seyn braucht, damit die Höhe des abgelenkten Strahls über dem Horizont gleich der Höhe der Sonne sey.* Denn das Zenit Z muß, wenn P' im Horizont liegt, irgendwo in dem größten Kreise $MM'M''$ liegen, der das gleichschenklige Dreieck $MS S''$ halbiert, hat also von S und S'' immer gleiche Distanz.

Da sich bei dem dreiflächigen Prisma kein wirksames Minimum oder Maximum der Ablenkung in der Art

wie bei dem zweiflächigen findet, so lege man den etwanigen optischen Erscheinungen das Princip der Menge zu Grunde, nehme also die Hauptaxe vertical an, und betrachte diejenigen Prismen, deren Mittelflächen die der Hauptaxe parallelen A' , A'' . . . sind, und welche bei dieser Stellung des Krystalls für totale Reflexionen, deren Licht in's Auge gelangen soll, die günstigsten zu seyn scheinen. Von allen diesen Prismen ist vermöge der obigen Regel (ihre Kanten mögen übrigens vertical, horizontal oder geneigt seyn) sogleich klar: daßs alles Licht, welches durch sie hindurch in's Auge gelangt, in gleicher Höhe mit der Sonne erscheinen muß, und daßs sie auf diese Weise (namentlich in der der Sonne gegenüberliegenden Gegend) zur Entstehung des weissen Horizontalkreises ohne Zweifel das Meiste beitragen. Es fragt sich nur, ob einzelne Stellen dieses Horizontalkreises, wie die Beobachtungen angeben, einer besonderen Helligkeit fähig sind.

Die einzige Hervorragung, die ich an der Helligkeitscurve bei dieser Reflexion im Innern auffinden kann, ist die, welche *die normale Stellung* darbietet. Wie diese nämlich schon beim zweiflächigen Prisma den breitesten Lichtbündel durchläßt, und dadurch die schräg abwärts gehenden Ansätze der Nebensonnen (Fig. 11 Taf. I) erklärt, so ist dieß in verdoppeltem Maasse bei dem dreiflächigen Prisma der Fall, wo, bei einiger Niedrigkeit desselben, eine kleine Abweichung von der normalen Stellung sogleich eine beträchtliche Quantität Licht verloren gehen läßt.

Die dreiflächigen Prismen *mit verticalen Kanten* kommen nirgends in normale Stellung, und werden daher im Voraus ausgeschlossen.

Die Prismen *mit horizontalen Kanten*, wie die mit $CA'[C]$ und $B'A'B$, zu bezeichnenden, haben ihre normale Stellung in dem der Sonne gegenüberliegenden Punkte des weissen Horizontalkreises, und tragen daher

sämmtlich zur Entstehung *der Gegen Sonne* bei. Denn das Prisma steht normal gegen die Sonne, wenn der Pol der Mittelfläche P' mit der Sonne S und dem Zenit Z in einem und demselben größten Kreise liegen. In diesem Falle lehrt aber der Anblick der Fig. 4 Taf. I, daß S''' in gleicher Höhe mit der Sonne auf der andern Seite des Zenits liegt.

Was endlich die Prismen *mit geneigten Kanten* betrifft, so ist deren normale Stellung variabel mit der Sonnenhöhe. Ich betrachte von diesen bloß das Prisma $B'A''B_s$, welches mir das günstigste und von der relativen Ausdehnung der Krystallflächen unabhängigste zu seyn scheint. Für dieses transformirt sich die Fig. 4, weil p stumpf wird, und $\alpha=0$ seyn soll, in Fig. 12. Bezeichnet also:

H die Sonnenhöhe,

i die Neigung der Flächen B' oder B_s gegen den Horizont,

ε ihre gegenseitige Neigung,

I die Neigung der Kanten des dreiflächigen Prismas gegen den Horizont,

$c=SS'''$ die Ablenkung des normal hindurchgehenden Strahls,

$\varphi=SS'''$ die Azimutal-Ablenkung desselben,

so hat man:

$$\cos I = \frac{\cos i}{\cos \frac{1}{2}\varepsilon}, \quad \cos \frac{1}{2}c = \frac{\sin H}{\sin I}, \quad \cos \frac{1}{2}\varphi = \frac{\operatorname{tg} H}{\operatorname{tg} I} \quad (21)$$

also wenn man aus Abschn. I

$$i=29^\circ 40',6 \quad , \quad \varepsilon=28^\circ 39',9$$

entnimmt:

$$I=26^\circ 16',0$$

und für die Abstände der weißen Nebensonnen von der wahren Sonne, von $H=0$ bis $H=60^\circ$:

sonnenhöhe <i>H.</i>	Kleinster Abstand <i>c.</i>	Azim. Abstand φ .
0°	180° 0'	180 0'
10	157 40	170 2
20	135 10	159 18
30	112 14	146 54
40	88 24	131 4
50	62 38	107 56
60	30 4	62 30

die Abstände von der wahren Sonne mit gro-
nelligkeit sich ändern, und zwar mit wachsen-
nenhöhe kleiner werden ¹⁾, und endlich bei
Sonnenhöhe die Nebensonnen ganz mit der
Sonne zusammenfallen.

der Vergleichung dieser Rechnung mit den vor-
meist unvollkommenen Beobachtungen läßt
r nichts Sicheres schliessen, da eine sehr ge-
gabe der Sonnenhöhe nöthig ist. Im Durch-
ind aber doch die berechneten Distanzen zu
nd es müssen daher — wenn man anders das
der Erklärung für richtig anerkennt — Endflä-
genommen werden, welche eine stärkere Neigung
en Horizont haben, als die bisherigen. — *Ab-
gsflächen der Seitenecken* würden nicht bloß
eissen Nebensonnen genügender erklären als die
B₃, sondern auch gleichzeitig die ungewöhnli-
rührungsbogen des Ringes von 47° (welche Lo-
d die Norwegischen Beobachter gleichzeitig mit
fßen Nebensonnen sahen). Und wenn genaue
be Data hierüber vorhanden wären, so würde
ommenbringung dieser ganz heterogenen Phäno-
eignet seyn, jeden Zweifel zu zerstreuen ²⁾.

die Theorie von Brandes, welcher aber kein Maximum
lligkeit nachweist, vergl. IV.

das Vorkommen noch anderer Flächen als der *A, B, C*, der
ie nach, höchst wahrscheinlich ist, brauche ich wohl kaum

Die Gegen Sonne kann nicht, wie Brandes anführt, als der zweite Durchschnitt des durch die Sonne gehenden Horizontalkreises mit dem Verticalkreise erklärt werden. Einestheils sind diese durch einmalige Reflexion entstehenden Kreise, deren grösste Helligkeit in der Nähe der Sonne ist (s. oben V. VI) bei weiterer Entfernung von derselben von solcher Schwäche, daß ihre Sichtbarkeit besonders günstige Umstände erfordert. Anderntheils ist überhaupt hervorzuheben: *daß aus dem blossen Durchschnitte zweier Kreise noch keine Nebensonnen entstehen*. Ein solcher Durchschnitt kann zwar die Helligkeit verdoppeln, aber nicht in dem Grade vervielfachen, wie bei den Nebensonnen der Fall ist.

XI. Ueber die Bildung und Grösse der atmosphärischen Eiskrystalle.

Einer der häufigsten Einwürfe gegen die Erklärung der Ringe und Nebensonnen durch atmosphärische Eistheilchen war bis in die neuere Zeit die Frage, wie es möglich sey, daß diese festen Körper sich Stunden lang in der Luft erhalten können, ohne herabzufallen. Hier auf ist zweierlei zu antworten (wenn es anders dessen bedarf); erstlich daß das Herabfallen so kleiner, oft mikroskopischer Körper in der That weit langsamer vor sich gehen wird, als das größerer Massen von demselben specifischen Gewicht; sodann weifs man, daß der Stunden und Tage lang den Himmel bedeckende Cirrus, in welchem diese Klasse von Erscheinungen sich bildet, nichts Festes und Bestehendes, sondern der Proceß eines sich so lange erneuernden Niederschlags ist, bis die tieferen Luftschichten sich in Bezug auf Temperatur und

zu bemerken; so wie, daß die Annahme dreier bestimmter Flächen *A, B, C* nur so verstanden werden kann, daß diese die häufigeren und vorherrschenden seyen.

Dampfgehalt mit den oberen in's Gleichgewicht gesetzt haben (s. Dove's Meteorol. Unters. S. 47 und 176). Daher rückt dieser in den oberen Regionen vor sich gehende Schneefall von anfangs geringer Mächtigkeit successiv tiefer, und die mehr und mehr sich verdichtenden Cirri gehen endlich, wenn sie in die Region des flüssigen Niederschlags gelangen, in kleine Cumuli über, womit das Phänomen der Ringe endigt und die durch Beugung entstehenden Höfe erscheinen.

Dafs die absolute Gröfse und das Vorherrschen gewisser Flächen bei den atmosphärischen Krystallen immer dieselben seyen, ist sehr unwahrscheinlich; wegen des Wechsels der dadurch bedingten optischen Erscheinungen, und wegen der Analogie mit andern krystallisirbaren Körpern, die unter verschiedenen Umständen bekanntlich der grössten Mannigfaltigkeit an Form und Gröfse (innerhalb der krystallographisch erlaubten Grenzen) fähig sind. Jedoch ist es im Gegentheil wahrscheinlich, und nöthigt wiederum die Analogie dazu, dafs unter gewissen gegebenen Umständen die ganze Menge der in einer bestimmten Region gebildeten Krystalle nahe gleich grofs und gleich gestaltet sey.

Mit dem Bisherigen würde es sich nicht wohl vertragen, wenn ich annehmen wollte, dafs die höchst mannigfaltigen Verwachsungen der Schneekrystalle zu sechsstrahligen Sternen, deren Scoresby sehr viele gezeichnet hat, wesentlich zur Erzeugung der Ringe und Nebensonnen beitragen; vielmehr vermurthe ich, dafs hierbei vorzugsweise die kleinsten und einfachsten Krystalle wirken, und dafs diese beim Herabfallen als Basis dienen, an denen die weiteren Niederschläge sich ansetzen.

Ueber die Gestalt und die relative Ausdehnung der einzelnen Flächen können, dem Obigen zufolge, die Erscheinungen der Ringe und Nebensonnen mehrfache Aufschlüsse darbieten. Weniger Hoffnung ist für die Kenntnifs ihrer absoluten Gröfse vorhanden. — Ein einziger

vielleicht hierauf zu deutender Umstand, von dem ich sonst nicht zu entscheiden wage, ob er hervorgehoben zu werden verdient, ist: daß häufig vor und während der Ringe (namentlich der Mondringe) in dem feinsten Cirrus ein kleiner Hof, von sehr constantem Halbmesser, sich zeigt; von dem man glauben möchte, daß er durch Beugung an den Eiskrystallen (in ihrer einfachsten Gestalt) entsteht. Daß es Beugung sey, zeigt die nicht selten erkennbare zweite Farbenfolge. (Dabei ist er nicht mit der *successio* mit der Entfernung vom Monde abnehmenden Helligkeit zu verwechseln, die durch Reflexion entsteht.) Der Halbmesser desselben ist kleiner und constanter als der Halbmesser der Höfe in den Cumulis. Für den Abstand des äußern scharf begränzten Randes vom Mittelpunkte des Mondes fand ich nämlich:

1838 Jan. 30	0° 31',2	aus	4	Messungen
Juli 31	0 30	-	1	-
Oct. 3	0 29,2	-	4	-
Oct. 26	0 31	-	1	-
1839 Spt. 19	0 30,5	-	4	-

Mittel 0° 30',33 aus 14 Messungen.

Wenn die Eiskrystalle statt der Wasserbläschen diese Beugung hervorbringen, so ist nur der Unterschied, daß die ersteren mit ihren in verschiedenen Richtungen verschiedenen Durchmessern eine Reihe von Höfen geben, die sich mit einander vermischen, und deren größter (von 30',33) durch den kleinsten Durchmesser erzeugt wird. Diese Vermischung der Höfe, in Verbindung mit der Größe des Mondhalbmessers würde auch die, fast gleichförmig gelbe oder gelbbraune Farbe dieses Hofes erklären. — Um numerisch mittelst des gegebenen Halbmessers des Hofes und der gegebenen Wellenlänge des intensivsten Theiles des Spectrums den Durchmesser des beugenden Kör-

pers zu finden, müßte man eigentlich die dunkelste Stelle zwischen dem ersten und zweiten Hofe gemessen haben, was ich aber bei der Schwäche des letzteren nicht gethan, sondern immer das äußerste Roth des ersteren gewählt habe, welche Gränze bei verschieden intensiven Höfen verschieden geschätzt werden kann. Da es indess auf diese Correction hier nicht ankommt, so wende ich unverändert die von Fraunhofer gegebene Wellenlänge (Schumacher, Astr. Abhandl. II, S. 53) von

0,0000211 Par. Zolle

an, und finde mit Berücksichtigung des mittleren Mondhalbmessers von 15,52 den kleinsten Durchmesser der Eiskrystalle zu

0,00490 Par. Zolle oder 0,0588 Par. Linien,

eine Gröfse, bei welcher das Sonnenlicht noch in hinlänglicher Intensität durchgelassen und reflectirt wird, um darauf die in diesem Aufsatze behandelten Erscheinungen basiren zu können.

Um endlich über die Höhen über der Erdoberfläche, in welchen diese Brechungen und Zurückwerfungen des Lichtes vor sich gehen, eine Ansicht zu erlangen, habe ich eine Anzahl Beobachtungen über das Erscheinen und Verschwinden der Morgen- und Abendröthe an den Cirris und anderen Wolkenarten angestellt, wodurch ich auf jene Höhen schließsen zu können glaube; die bei den Cirris sehr beständig zu seyn scheinen, deren Berechnung ich aber numerisch noch nicht ausgeführt habe. Es wäre dabei zur Sprache zu bringen, ob die Erscheinung von Ringen im hohen Sommer und in warmen Klimaten Auffallendes haben kann oder nicht; da sie auch innerhalb der Wendekreise, von Alexander von Humboldt, beobachtet worden sind ¹⁾.

1) *Voyage*, II p. 309.

Zur Erleichterung der Reduction künftiger Beobachtungen der Nebensonnen und Berührungsbogen, und ihrer Vergleichung mit der Theorie folgt zum Schluß eine Tafel der Größen a , b , c , α , β , γ und γ' mit dem Argument h und für die beiden Prismenwinkel von 60° und 90° , die sich auf das oben bestimmte Brechungsverhältniß des Roth (d. i. der Fraunhofer'schen Linie B) von $n=1,31171$ bezieht, und für die nächsten Anwendungen, sowohl bei den anderen Farben als bei etwas anderem Brechungsverhältnisse, hinreichend seyn wird.

Tafel für die gleichschenklige Stellung

h .	a .		b .		c .		$c - c_0$.
0°	$40^\circ 59',1$		$30^\circ 0',0$		$21^\circ 58',2$		$0^\circ 0',0$
1	$40 59,8$	$0',7$	$30 0,5$	$0',5$	$21 58,4$	$0',2$	$0 0,2$
2	$41 2,2$	$2,4$	$30 2,1$	$1,6$	$21 58,9$	$0,5$	$0 0,7$
3	$41 6,2$	$4,0$	$30 4,8$	$2,7$	$21 59,8$	$0,9$	$0 1,6$
4	$41 11,7$	$5,5$	$30 8,4$	$3,6$	$22 1,0$	$1,2$	$0 2,8$
		$7,1$		$4,7$		$1,6$	
5	$41 18,8$		$30 13,1$		$22 2,6$		$0 4,4$
6	$41 27,4$	$8,6$	$30 18,8$	$5,7$	$22 4,6$	$2,0$	$0 6,4$
7	$41 37,6$	$10,2$	$30 25,6$	$6,8$	$22 6,9$	$2,3$	$0 8,7$
8	$41 49,4$	$11,8$	$30 33,3$	$7,7$	$22 9,6$	$2,7$	$0 11,4$
9	$42 2,6$	$13,2$	$30 42,0$	$8,7$	$22 12,6$	$3,0$	$0 14,4$
		$14,8$		$9,7$		$3,5$	
10	$42 17,4$		$30 51,7$		$22 16,1$		$0 17,9$
11	$42 33,6$	$16,2$	$31 2,4$	$10,7$	$22 20,0$	$3,9$	$0 21,8$
12	$42 51,2$	$17,6$	$31 13,9$	$11,5$	$22 24,2$	$4,2$	$0 26,0$
13	$43 10,3$	$19,1$	$31 26,3$	$12,4$	$22 28,8$	$4,6$	$0 30,6$
14	$43 30,8$	$20,5$	$31 39,6$	$13,3$	$22 33,9$	$5,1$	$0 35,7$
		$21,8$		$14,2$		$5,5$	
15	$43 52,6$	$23,2$	$31 53,8$	$15,0$	$22 39,4$	$5,8$	$0 41,2$
15	$44 15,8$	$24,5$	$32 8,8$	$15,8$	$22 45,2$	$6,2$	$0 47,0$
17	$44 40,3$	$25,8$	$32 24,6$	$16,6$	$22 51,4$	$6,6$	$0 53,2$
18	$45 6,1$	$27,1$	$32 41,2$	$17,2$	$22 58,0$	$7,0$	$0 59,8$
19	$45 33,2$	$28,3$	$32 58,4$	$18,0$	$23 5,0$	$7,6$	$1 6,8$
20	$46 1,5$	$29,5$	$33 16,4$	$18,6$	$23 12,6$	$8,0$	$1 14,4$
21	$46 31,0$	$30,8$	$33 35,0$	$19,3$	$23 20,6$	$8,6$	$1 22,4$
22	$47 1,8$	$32,0$	$33 54,3$	$19,9$	$23 29,2$	$9,0$	$1 31,0$
23	$47 33,8$	$33,0$	$34 14,2$	$20,5$	$23 38,2$	$9,6$	$1 40,0$
24	$48 6,8$	$34,2$	$34 34,7$	$21,1$	$23 47,8$	$10,0$	$1 49,6$

<i>h.</i>	<i>a.</i>		<i>b.</i>		<i>c.</i>		<i>c-c₀</i>
25°	48° 41',0	35',2	34° 55',8	21',6	23° 57',9	10',5	1° 59',6
26	49 16,2	36,4	35 17,4	22,1	24 8,3	11,1	2 10,1
27	49 52,6	37,5	35 39,5	22,6	24 19,4	11,6	2 21,2
28	50 30,1	38,5	36 2,1	23,0	24 31,0	12,2	2 32,8
29	51 8,6	39,6	36 25,1	23,4	24 43,2	13,0	2 45,0
30	51 48,2	40,6	36 48,5	23,7	24 56,2	13,6	2 58,0
31	52 28,8	41,6	37 12,2	24,2	25 9,8	14,4	3 11,6
32	53 10,4	42,7	37 36,4	24,4	25 24,2	15,0	3 26,0
33	53 53,1	43,7	38 0,8	24,8	25 39,2	15,9	3 41,0
34	54 36,8	44,8	38 25,6	25,1	25 55,1	16,7	3 56,9
35	55 21,6	45,8	38 50,7	25,3	26 11,8	17,4	4 13,6
36	56 7,4	46,8	39 16,0	25,5	26 29,2	18,2	4 31,0
37	56 54,2	47,8	39 41,5	25,7	26 47,4	19,2	4 49,2
38	57 42,0	48,8	40 7,2	25,8	27 6,6	20,0	5 8,4
39	58 30,8	49,8	40 33,0	25,9	27 26,6	21,0	5 28,4
40	59 20,6	51,1	40 58,9	26,1	27 47,6	22,2	5 49,4
41	60 11,7	52,3	41 25,0	26,1	28 9,8	23,6	6 11,6
42	61 4,0	53,5	41 51,1	26,2	28 33,4	24,9	6 35,2
43	61 57,5	54,8	42 17,3	26,2	28 58,3	26,3	7 0,1
44	62 52,3	56,0	42 43,5	26,2	29 24,6	27,5	7 26,4
45	63 48,3	57,5	43 9,7	26,2	29 52,1	29,1	7 53,9
46	64 45,8	59,1	43 35,9	26,2	30 21,2	31,1	8 23,0
47	65 44,9	60,9	44 2,1	26,1	30 52,3	33,1	8 54,1
48	66 45,8	62,6	44 28,2	25,8	31 25,4	35,0	9 27,2
49	67 48,4	64,8	44 54,0	25,8	32 0,4	37,6	10 2,2
50	68 53,2	67,2	45 19,8	25,8	32 38,0	40,6	10 39,8
51	70 0,4	70,0	45 45,6	25,5	33 18,6	44,0	11 20,4
52	71 10,4	73,2	46 11,1	25,3	34 2,6	47,5	12 4,4
53	72 23,6	77,2	46 36,4	25,1	34 50,1	52,3	12 51,9
54	73 40,8	82,1	47 1,5	24,8	35 42,4	58,0	13 44,2
55	75 2,9	88,1	47 26,3	24,5	36 40,4	64,8	14 42,2
56	76 31,0	96,7	47 50,8	24,2	37 45,2	75,0	15 47,0
57	78 7,7	109,3	48 15,0	23,8	39 0,2	89,4	17 2,0
58	79 57,0	130,0	48 38,8	23,6	40 29,6	112,6	18 31,4
59	82 7,0	178,0	49 2,4	23,1	42 22,2	165,6	20 24,0
60	85 5,0		49 25,5		45 7,8		23 9,6

<i>h.</i>	<i>a.</i>		<i>β.</i>		<i>γ.</i>		<i>γ'.</i>	
25°	34° 14',5	66',1	121° 40',2	108',0	29° 52',8	56',2	65° 48',1	37',9
26	35 20,6	64,6	119 52,2	105,2	30 49,0	55,0	65 10,2	36,0
27	36 25,2	63,2	118 7,0	102,5	31 44,0	53,7	64 34,2	33,9
28	37 28,4	61,8	116 24,5	99,7	32 37,7	52,4	64 0,3	31,8
29	38 30,2	60,4	114 44,8	97,0	33 30,1	51,1	63 28,5	29,7
30	39 30,6	59,0	113 7,8	94,2	34 21,2	49,8	62 58,8	27,6
31	40 29,6	57,6	111 33,6	91,6	35 11,0	48,7	62 31,2	25,2
32	41 27,2	56,2	110 2,0	88,8	35 59,7	47,5	62 6,0	23,0
33	42 23,4	54,9	108 33,2	86,3	36 47,2	46,2	61 43,0	20,6
34	43 18,3	53,6	107 6,9	83,7	37 33,4	45,1	61 22,4	18,2
35	44 11,9	52,3	105 43,2	81,2	38 18,5	44,0	61 4,2	15,9
36	45 4,2	51,0	104 22,0	78,8	39 2,5	42,9	60 48,3	13,3
37	45 55,2	49,9	103 3,2	76,3	39 45,4	42,0	60 35,0	10,7
38	46 45,1	48,5	101 46,9	74,1	40 27,4	41,0	60 24,3	8,3
39	47 33,6	47,4	100 32,8	71,8	41 8,4	40,1	60 16,0	5,5
40	48 21,0	46,2	99 21,0	69,4	41 48,5	39,1	60 10,5	— 2,3
41	49 7,2	44,9	98 11,6	67,1	42 27,6	38,3	60 8,2	+ 0,8
42	49 52,1	43,7	97 4,5	64,8	43 5,9	37,3	60 9,0	4,1
43	50 35,8	42,7	95 59,7	62,7	43 43,2	36,7	60 13,1	7,6
44	51 18,5	41,6	94 57,0	61,0	44 19,9	36,1	60 20,7	11,1
45	52 0,1	40,5	93 56,0	59,8	44 56,0	35,5	60 31,9	15,2
46	52 40,6	39,4	92 57,0	56,4	45 31,5	34,7	60 47,1	19,7
47	53 20,0	38,3	92 0,6	54,6	46 6,2	34,3	61 6,8	24,4
48	53 58,3	37,5	91 6,0	54,0	46 40,5	34,5	61 31,2	29,5
49	54 35,8	36,3	90 12,0	52,0	47 15,0	34,3	62 0,7	35,4
50	55 12,1	35,3	89 20,0	49,0	47 49,3	33,5	62 36,1	42,5
51	55 47,4	34,3	88 31,0	47,0	48 22,8	33,4	63 18,6	48,9
52	56 21,7	33,3	87 44,0	46,4	48 56,2	34,1	64 7,5	57,9
53	56 55,0	32,4	86 57,6	44,6	49 30,3	34,8	65 5,4	68,6
54	57 27,4	31,4	86 13,0	42,8	50 5,1	35,5	66 14,0	79,6
55	57 58,8	30,4	85 30,2	41,2	50 10,6	36,8	67 33,6	97,1
56	58 29,2	29,7	84 49,0	39,5	51 17,4	39,1	69 10,7	116,1
57	58 58,9	28,7	84 9,5	38,0	51 56,5	43,0	71 6,8	144,6
58	59 27,6	27,7	83 31,5	36,0	52 39,5	49,5	73 31,4	189,2
59	59 55,3	26,8	82 55,5	35,5	53 29,0	67,5	76 40,6	285,3
60	60 22,1		82 20,0		54 36,5		81 25,9	

Tafel für die gleichschenklige Stellung

<i>h.</i>	<i>a.</i>			<i>b.</i>			<i>c.</i>			<i>c - c₀</i>	
0°	68°	3',2		45°	0',0		46°	6',8		0°	0',0
1	68	4,0	0',8	45	0,3	0',3	46	7,2	0',4	0	0,4
2	68	6,2	2,2	45	1,2	0,9	46	9,0	1,8	0	2,2
3	68	10,0	3,8	45	2,7	1,5	46	12,1	3,1	0	5,3
4	68	15,2	5,2	45	4,8	2,1	46	16,6	4,5	0	9,8
			6,8			2,8			5,8		
5	68	22,0		45	7,6		46	22,4		0	15,6
6	68	30,4	8,4	45	10,9	3,3	46	29,6	7,2	0	22,8
7	68	40,4	10,0	45	14,8	3,9	46	38,3	8,7	0	31,5
8	68	52,0	11,6	45	19,4	4,6	46	48,4	10,1	0	41,6
9	69	5,1	13,1	45	24,5	5,1	47	0,0	11,6	0	53,2
			14,7			5,7			13,0		
10	69	19,8		45	30,2		47	13,0		1	6,2
11	69	36,2	16,4	45	36,4	6,2	47	27,7	14,7	1	20,9
12	69	54,2	18,0	45	43,2	6,8	47	44,0	16,3	1	37,2
13	70	14,0	19,8	45	50,6	7,4	48	2,0	18,0	1	55,2
14	70	35,5	21,5	45	58,5	7,9	48	21,8	19,8	2	15,0
			23,4			8,5			21,9		
15	70	58,9		46	7,0		48	43,7		2	36,9
16	71	24,2	25,3	46	15,9	8,9	49	7,8	24,1	3	1,0
17	71	51,6	27,4	46	25,4	9,5	49	34,0	26,2	3	27,2
18	72	21,0	29,4	46	35,5	10,1	50	2,8	28,8	3	56,0
19	72	52,7	31,7	46	46,0	10,5	50	34,4	31,6	4	27,6
			34,0			11,0			34,6		
20	73	26,7		46	57,0		51	9,0		5	2,2
21	74	3,2	36,5	47	8,5	11,5	51	46,6	37,6	5	39,8
22	74	43,0	39,8	47	20,4	11,9	52	29,0	42,4	6	22,2
23	75	25,3	42,3	47	32,8	12,4	53	14,4	45,4	7	7,6
24	76	11,3	46,0	47	45,5	12,7	54	5,6	51,2	7	58,8
			50,7			13,3			58,0		
25	77	2,0		47	58,8		55	3,6		8	56,8
26	77	57,0	55,0	48	12,4	13,6	56	8,2	64,6	10	1,4
27	78	58,0	61,0	48	26,5	14,1	57	22,0	73,8	11	15,2
28	80	6,7	68,7	48	40,8	14,3	58	48,6	86,6	12	41,8
29	81	26,5	79,8	48	55,6	14,8	60	33,2	104,6	14	26,4
			96,0			15,1			132,0		
30	83	2,5		49	10,7		62	45,0		16	38,4
31	85	11,0	128,5	49	26,1	15,4	65	53,2	188,0	19	46,4

des Prismas von 90° , $n(B)=1,31171$.

h	α	β	γ	γ'
0°	0° 0',0	180° 0',0	0° 0',0	90° 0',0
1	1 4,6	178 28,5	0 49,6	89 35,8
2	2 9,3	176 57,1	1 39,3	89 11,7
3	3 13,9	175 25,8	2 29,0	88 47,8
4	4 18,4	173 54,7	3 18,6	88 24,1
5	5 22,8	172 23,8	4 8,2	88 0,7
6	6 27,0	170 53,3	4 57,6	87 37,7
7	7 31,0	169 23,0	5 46,9	87 15,2
8	8 34,9	167 53,2	6 36,1	86 53,2
9	9 38,5	166 23,9	7 25,1	86 31,8
10	10 41,8	164 55,1	8 14,0	86 11,1
11	11 44,8	163 26,8	9 2,8	85 51,3
12	12 47,4	161 59,2	9 51,4	85 32,4
13	13 49,8	160 32,2	10 39,8	85 14,4
14	14 51,8	159 6,0	11 28,1	84 57,6
15	15 53,3	157 40,6	12 16,2	84 42,0
16	16 54,4	156 15,9	13 4,1	84 27,8
17	17 55,0	154 52,2	13 51,8	84 15,1
18	18 55,3	153 29,3	14 39,5	84 4,0
19	19 55,0	152 7,3	15 27,0	83 54,6
20	20 54,3	150 46,3	16 14,5	83 47,3
21	21 53,0	149 26,4	17 2,0	83 42,2
22	22 51,1	148 7,4	17 49,7	83 39,7
23	23 48,7	146 49,5	18 37,3	83 39,7
24	24 45,7	145 32,8	19 25,3	83 43,0
25	25 42,1	144 17,1	20 13,8	83 50,2
26	26 37,9	143 2,5	21 3,2	84 1,4
27	27 33,1	141 49,1	21 53,3	84 17,9
28	28 27,6	140 37,0	22 45,3	84 40,9
29	29 21,5	139 26,0	23 40,0	85 12,9
30	30 14,7	138 16,2	24 39,4	85 57,6
31	31 7,3	137 7,6	25 49,0	87 5,9

II. Versuche mit dem Licht des Nordlichts.

Das ausgezeichnete Nordlicht vom 22. Oct. vorigen Jahres, welches in ganz Mittel-Europa, selbst in Italien (z. B. in Rom) gesehen worden ¹⁾, hat unter andern Hrn. Baudrimont zu Paris Veranlassung gegeben, das Licht desselben mit einem Savart'schen *Polariskop* ²⁾ zu untersuchen, und dabei will er gefunden haben, daß dasselbe nicht nur homogen roth, sondern auch polarisirt gewesen, an einigen Gegenden des Himmels nach zwei Richtungen (nach horizontaler und verticaler), an andern sogar nach drei. — Hiezu macht Hr. Arago die Bemerkung, daß er mit dem von ihm i. J. 1815 beschriebenen Polariskop (*Polariscope à lunules*) zwar auch Spuren von Polarisation an jenem Nordlicht beobachtet habe, er sich aber dennoch nicht getraue, daraus zu folgern, daß das Licht dieser mysteriösen Phänomene ein reflectirtes sey, da das direct beobachtete Licht wegen des zur Zeit herrschenden Mondscheins nothwendig gemischt seyn mußte mit dem von der Atmosphäre reflectirten Mondlicht, ja selbst mit dem reflectirten Licht des an andern Stellen des Himmels leuchtenden Meteors. Mit Recht fügt er auch noch hinzu, daß drei Polarisationsrichtungen ein Ding der Unmöglichkeit seyen. (*Compt. rend. T. IX p. 573.*)

1) Auch in Berlin, S. Ann. Bd. XXXXVIII S. 611.

2) Das Savart'sche Polariskop besteht aus zwei Bergkrystallplatten von etwa einem bis zwei Millimètern Dicke, die einer der Flächen der natürlichen Pyramide des Krystalls parallel geschnitten (also gegen die Axe einen Winkel von $38^{\circ} 20'$ machen) und so auf einander gelegt sind, daß sich die Hauptschnitte rechtwinklich kreuzen. Davor ist eine Turmalinplatte angebracht, in solcher Stellung, daß ihre Axe diesen rechten Winkel halbirt. Sämmtliche drei Platten sind in eine Korkscheibe eingelassen und bilden ein System von 6 bis 10 Millimeter Dicke. Richtet man nun dieses auf polarisirtes Licht, so erblickt man gerade farbige Streifen, getrennt in der Mitte durch einen schwarzen Strich, die in der Richtung der Polarisationssebene dieses Lichtes liegen, und dadurch als Anzeiger derselben dienen. — Statt der Bergkrystallplatten kann man auch Kalkspathplatten nehmen, die parallel den natürlichen Flächen des Rhomboëders geschnitten sind. Man sehe den Aufsatz vom Dr. Müller, Ann. Bd. XXXV S. 261.

P.

III. *Ueber Holzgeist, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsproducte durch Kali und Kalium; von Salomon Weidmann und Eduard Schweizer in Zürich.*

(Schluß von S. 182.)

M e s i t.

Wir haben oben schon beim Mesiten eines eigenthümlichen Körpers Erwähnung gethan, welcher oft im rohen Holzgeiste vorkommt, und mit dem Mesiten in seinen physikalischen Eigenschaften viele Aehnlichkeit hat. Diese Substanz nennen wir Mesit, weil wir sie ungefähr auf die nämliche Weise erhalten haben, wie Reichenbach seinen Mesit erhielt, wenn dieser Chemiker nicht, wie Berzelius vermuthet, essigsauren Holzäther gehabt hat. Mit Gewisheit läßt sich dieses jedoch nicht ermitteln, da Reichenbach seinen Mesit nicht analysirt hat.

Der rohe Holzgeist, den wir zu unseren Untersuchungen erhielten, enthielt immer nur eine geringe Menge Mesit. Dieser ist nach der Trennung des Holzgeistes von Xylit in letzterem aufgelöst, und kann durch Wasser nicht ausgeschieden werden, weil ein Gemenge von viel Xylit mit wenig Mesit sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen läßt. Wie schon beim Xylit angeführt worden ist, kann man durch fractionirte Destillation des mesithaltigen Xylits den größten Theil des ersteren abgeschieden erhalten, wenn man mit der Destillation so lange fortfährt, bis das Uebergehende durch Wasser getrübt wird. In der Retorte bleibt der Mesit zurück. Aus dem übergegangenen Xylit kann man bei der Reinigung desselben oft noch etwas Mesit gewinnen, wenn man die von der Verbindung des Xylits mit Chlorcalcium ab-

filtrirte Flüssigkeit fractionirt destillirt. Der auf diese beiden Weisen abgeschiedene Mesit wird hierauf mehrmals mit Wasser geschüttelt, um noch vorhandenen Xylit wegzubringen. Diese Operation vermindert zwar die Menge des Mesits, allein sie muß doch öfters wiederholt werden, indem der Xylit sehr hartnäckig anhängt. Die gewaschene Flüssigkeit wird hierauf im Wasserbade destillirt. Es bleibt dabei gewöhnlich eine kleine Menge eines höchst unangenehm riechenden und bitter und zusammenziehend schmeckenden, schwer flüchtigen Körpers zurück, den wir bis jetzt nicht genauer untersucht haben. Nach der von Kane angegebenen Bereitung des Methols müßte dieser Stoff Methol seyn. Jedenfalls kommt dabei aber noch ein anderer Stoff vor, der den eigenthümlichen Geruch und Geschmack besitzt. Der Mesit wird alsdann durch Chlorcalcium noch vollständig entwässert. Wir sammelten denselben bei verschiedenen Bereitungen in mehreren Portionen, die wir der Analyse unterwarfen.

I. Mesit einer ersten Bereitung.

Erste Portion.

1) 0,305 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,673	= Kohlenstoff	0,1861
Wasser	0,297	= Wasserstoff	0,0330

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	61,01
Wasserstoff	10,82
Sauerstoff	28,17
	<hr/> 100,00.

2) 0,258 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,572	= Kohlenstoff	0,1582
Wasser	0,249	= Wasserstoff	0,0277

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	61,32
Wasserstoff	10,74
Sauerstoff	27,94
	<hr/>
	100,00.

Zweite Portion. 0,320 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,721 = Kohlenstoff	0,1994
Wasser	0,304 = Wasserstoff	0,0338

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	62,31
Wasserstoff	10,57
Sauerstoff	27,12
	<hr/>
	100,00.

Dritte Portion. 0,286 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,651 = Kohlenstoff	0,1800
Wasser	0,277 = Wasserstoff	0,0308.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	62,94
Wasserstoff	10,77
Sauerstoff	26,29
	<hr/>
	100,00.

Vierte Portion. 0,279 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,646 = Kohlenstoff	0,1786
Wasser	0,283 = Wasserstoff	0,0314.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	64,01
Wasserstoff	11,25
Sauerstoff	24,74
	<hr/>
	100,00.

II. Mesit einer zweiten Bereitung.

Erste Portion. 0,398 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,866 = Kohlenstoff	0,2394
Wasser	0,380 = Wasserstoff	0,0422.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	60,15
Wasserstoff	10,60
Sauerstoff	29,25
	<hr/> 100,00.

Die zweite Portion wurde nicht analysirt.

Dritte Portion. 0,391 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,891 = Kohlenstoff	0,2463
Wasser	0,378 = Wasserstoff	0,0420.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	63,01
Wasserstoff	10,74
Sauerstoff	26,25
	<hr/> 100,00.

Wie wir gesehen haben, bildet sich der Mesit auch bei der Einwirkung von Kali und Kalium auf Xylit. Die Analysen des auf diese Weise erhaltenen Mesits (s. oben) stimmen sehr gut mit den Analysen der mittleren Portionen, und wir können daher wohl mit Gewissheit für den Mesit die Formel $C_6H_{12}O_2$ festsetzen:

		Berechnet.
6 At. Kohlenstoff	458,610	62,55
12 - Wasserstoff	74,877	10,20
2 - Sauerstoff	200,000	27,25
	<hr/> 733,487	<hr/> 100,00.

Die ersten und letzten Portionen weichen etwas von der berechneten Zusammensetzung ab, was seinen Grund darin hat, daß jene noch etwas Xylit und diese schon

eine geringe Menge von dem oben erwähnten schwerflüchtigen Körper enthielten.

Der Mesit ist farblos, leichtflüssig; er besitzt einen sehr angenehmen ätherischen Geruch und einen brennenden Geschmack. Er brennt mit einer hellleuchtenden rufsenden Flamme; sein Siedpunkt liegt etwas über 70°. In seiner Löslichkeit in Wasser kommt er mit dem Mesiten überein.

Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Mesit scheidet sich sogleich ein Salz aus, welches, mit einer verdünnten Säure destillirt, Essigsäure liefert. Die von dem Salze getrennte Flüssigkeit ist schön gelb gefärbt und enthält Xylitnaphta.

Weitere Untersuchungen konnten wir mit dem Mesit, aus Mangel an Material, nicht vornehmen.

Xylitnaphta.

Dieser Körper wurde schon von Hrn. Prof. Löwig bei der oben erwähnten Untersuchung über die Einwirkung von Kalium auf Holzgeist gefunden. Es ist früher aber gezeigt worden, daß Hr. Prof. Löwig zu seinen Versuchen keinen Holzgeist, sondern Xylit angewandt hatte.

Ueber die Darstellung des Xylitnaphta verweisen wir auf das Vorhergehende.

Im reinen Zustande stellt sie eine farblose leichtflüssige Substanz dar, die einen dem Pfeffermünzöl ähnlichen Geruch und einen brennenden Geschmack hat. Sie ist leichter als Wasser und löst sich in demselben nur in höchst geringer Menge auf. In Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether hingegen ist sie leichtlöslich. Ihr Siedpunkt liegt ungefähr bei 110°. Sie brennt mit hellleuchtender rufsender Flamme.

Die oben angeführten Analysen der Xylitnaphta und die welche Hr. Prof. Löwig bekannt gemacht hat, stimmen sehr gut mit der Formel $C_6H_{12}O_{14}$ überein.

Analyse von Löwig.

Kohlenstoff	66,64
Wasserstoff	10,23
Sauerstoff	23,13
	<hr/> 100,00.

		Berechnet.
6 At. Kohlenstoff	458,610	67,12
12 - Wasserstoff	74,877	10,95
1½ - Sauerstoff	150,000	21,93
	<hr/>	
1 At. Xylitnaphta	683,487	100,00.

Zwei Bestimmungen des specifischen Gewichts des Dampfes dieses Körpers fielen folgendermaßen aus:

- 1) Gewichtsüberschuß des mit Dampf gefüllten Ballons im Vergleich des mit Luft erfüllten

	0,301 Grm.
Inhalt des Ballons	153 C. C.
Lufrückstand	6 C. C.
Temperatur der Luft	21° C.
Temperatur des Dampfes	170° C.
Barometerstand	0,729 Mm.
Specifisches Gewicht des Dampfes	= 4,23.
- 2) Gewichtsüberschuß des mit Dampf gefüllten Ballons in Vergleich des mit Luft erfüllten

	0,241 Grm.
Inhalt des Ballons	147 C. C.
Lufrückstand	1 C. C.
Temperatur der Luft	21° C.
Temperatur des Dampfes	168° C.
Barometerstand	0,7265 Mm.
Specifisches Gewicht des Dampfes	= 3,65.

Nach der Berechnung ist dasselbe 3,76812, wenn man annimmt, daß sich die Bestandtheile zwei Mal verdichtet haben:

6 Vol. Kohlenstoff	5,05674
12 - Wasserstoff	0,82560
1½ - Sauerstoff	1,65390
	<hr/> 7,53624.

$$\frac{7,53624}{2} = 3,76812.$$

Wir behandelten Xylitnaphta mit einem Ueberschufs von Kalihydrat. Nach beendigter Einwirkung wurde die schwarzbraune Masse mit Wasser verdünnt, wobei sich ein harziges Oel ausschied. Dieses lieferte bei der Destillation mit Wasser ein schwer flüchtiges Oel, während in der Retorte Xylitharz zurückblieb. Das hierbei erhaltene Oel stimmte sowohl in seinen Eigenschaften als in seiner Zusammensetzung mit dem Xylitöl überein.

0,222 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,646	= Kohlenstoff	0,1786
Wasser	0,216	= Wasserstoff	0,0240.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,46
Wasserstoff	10,81
Sauerstoff	8,73
	<hr/> 100,00.

Die von dem rohen Oele getrennte wässrige Flüssigkeit wurde destillirt, wobei eine kleine Menge einer geistigen Flüssigkeit, ohne Zweifel Holzgeist, überging. Mit Bestimmtheit konnten wir nicht nachweisen, daß es wirklich Holzgeist war, da wir eine zu geringe Menge davon erhielten, und überdiess der Holzgeist, wie bekannt, durch Kali bedeutend verändert wird. In dem Rückstand waren, außer Essigsäure, noch sehr kleine Mengen von den Nebenproducten vorhanden, welche bei der Einwirkung von Kalium auf Xylit entstehen, und deren Nachweisung dort näher beschrieben worden ist.

Kalium wirkt ziemlich lebhaft auf Xylitnaphta ein,

es entwickelt sich dabei aber kein Gas. Die Masse wird nach und nach ganz schwarzbraun und dick. Nach beendiger Einwirkung scheidet sich daraus mit Wasser ein Oel ab, das aus unzersetzter Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz besteht. In der davon getrennten Flüssigkeit war Essigsäure, eine geistige Substanz, wahrscheinlich Holzgeist und geringe Quantitäten der erwähnten Nebenproducte enthalten.

Xylitharz.

Diese Substanz entsteht, wie aus dem Früheren zu ersehen ist, bei längerer Einwirkung des Kalihydrats auf Xylit neben einigen anderen Stoffen. Um dasselbe rein zu erhalten, ist es am besten, wenn man die Einwirkung des Kalis, nachdem sich einmal eine ziemliche Menge des Harzes gebildet hat, was an der braunen Farbe der Masse zu sehen ist, unterbricht, damit das Kali nicht auf das gleichzeitig gebildete Xylitöl einwirken kann, wobei sich ebenfalls ein Harz bildet, wie weiter unten gezeigt wird. Wie das Xylitharz aus der so erhaltenen Masse im reinen Zustande erhalten werden könne, ist schon weiter oben angegeben worden. Dieses Harz entsteht auch bei der Einwirkung des Kaliums auf Xylit, und bei der des Kalihydrats und Kaliums auf Xylitnaphta, wie so eben gezeigt wurde; es kann aber durch Kalium nicht so rein erhalten werden.

Im reinen Zustande ist das Xylitharz eine rothbraune in der Sommertemperatur weiche und zähe, bei niedrigerer Temperatur aber spröde Masse, welche weit unter dem Siedpunkte des Wassers vollständig flüssig wird und sich in höherer Temperatur zersetzt. Es ist schwerer als Wasser, und darin vollkommen unlöslich, hingegen leicht löslich in Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether; die geistige Lösung derselben reagirt nicht sauer. In Kalilösung ist es unlöslich; mit einer weingeistigen

Lösung von essigsaurem Bleioxyd giebt die weingeistige Lösung desselben keinen Niederschlag, durch Zusatz von Ammoniak aber wird es kaum gefällt. Wir fügen hier noch eine Analyse des Xylitharzes bei, eine andere findet sich schon weiter oben.

0,292 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,845 = Kohlenstoff 0,2336
Wasser 0,259 = Wasserstoff 0,0288.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,00
Wasserstoff	9,86
Sauerstoff	10,14
	<hr/> 100,00.

Die einfachste Formel, welche mit den Analysen des Xylitharzes übereinstimmt, ist $C_8H_{12}O$, wahrscheinlicher aber ist seine Zusammensetzung $C_{24}H_{36}O_3 = 2C_{12}H_{18} + 3O$. Das Xylitharz wäre dann eine höhere Oxydationsstufe desselben Radicals, welches im Xylitöl vorkommt.

		Berechnet.
24 At. Kohlenstoff	1834,44	79,22
36 - Wasserstoff	224,63	9,52
3 - Sauerstoff	300,00	11,26
<hr/> 1 At. Xylitharz	<hr/> 2359,07	<hr/> 100,00.

Xylitöl.

Das Xylitöl entsteht auch bei der Einwirkung des Kalihydrats und Kaliums auf Xylit und Xylitnaphta. Um dasselbe zu erhalten läßt man eine sehr große Menge von Kalihydrat auf Xylit einwirken. Hierbei wird der anfänglich gebildete Mesit und die Xylitnaphta wieder zerstört, und wenn man das Verhältniß von Kali gut getroffen hat, so besteht das Oel, welches sich beim Vermischen der mit Kali behandelten Masse mit Wasser

ausscheidet, fast blofs aus Xylitöl und Xylitharz. Die Trennung dieser beiden Stoffe und die völlige Reinigung des Xylitöles, wenn noch Mesit und Xylitnaphta mit derselben vorkommen, wurde schon weiter oben angegeben. Es ist jedoch noch zu bemerken, dafs, besonders, wenn man gröfsere Quantitäten des Xylitöles bereitet, dasselbe die Xylitnaphta sehr hartnäckig zurückhielt und ihren Siedpunkt bedeutend verändert, wie aus den folgenden Analysen ersichtlich ist.

0,377 eines Oeles, welches einige Zeit einer Temperatur von 200° ausgesetzt worden war, gab:

Kohlensäure 1,047 = Kohlenstoff 0,2895
Wasser 0,348 = Wasserstoff 0,0387.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	76,78
Wasserstoff	10,25
Sauerstoff	12,97
	<hr/>
	100,00.

Dieses Oel wurde wieder in einem Destillationsapparate einer Temperatur von 200° ausgesetzt, wobei eine ziemliche Menge Oel abdestillirte, ehe die Temperatur auf 200° gestiegen war; der Rückstand gab folgendes Resultat:

0,319 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,922 = Kohlenstoff 0,2549
Wasser 0,308 = Wasserstoff 0,0342.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,62
Wasserstoff	10,72
Sauerstoff	9,66
	<hr/>
	100,00.

Als dieses Oel nochmals der gleichen Operation unterworfen wurde, destillirte wieder ein wenig davon unter 200°. Der Rückstand, der längere Zeit über 200°

erhitzt worden war, enthielt immer noch etwas Xylitnaphta, wie sich aus der folgenden Analyse ergab:

0,269 Substanz gaben:

Kohlensäure 0,777 = Kohlenstoff 0,2148

Wasser 0,254 = Wasserstoff 0,0278.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,87
Wasserstoff	10,34
Sauerstoff	9,79
	<hr/> 100,00.

Das reine Xylitöl ist farblos, gewöhnlich aber besitzt es eine gelbe Farbe. Es ist leichter als Wasser und in demselben fast unlöslich; in Weingeist, Holzgeist, Xylit und Aether ist es leicht löslich. Es besitzt einen bitteren brennenden Geschmack und einen eigenthümlichen Geruch. Sein Siedpunkt liegt weit über 200°, wobei es ohne Zersetzung destillirt werden kann. Es brennt mit einer hellleuchtenden stark rufsenden Flamme.

Mehrere Analysen des Xylitöls wurden schon weiter oben aufgeführt, einige andere sind noch weiter unten zu finden. Diese Analysen stimmen mit der Formel $C_{12}H_{18}O = C_{12}H_{18} + O$ überein. Das Xylitöl enthält wahrscheinlich dasselbe Radical wie das Xylitharz; hierüber wird noch weiter unten gesprochen werden.

		Berechnet.
12 At. Kohlenstoff	917,22	81,22
18 - Wasserstoff	112,32	9,94
1 - Sauerstoff	100,00	8,84
1 At. Xylitöl	1129,54	100,00.

Auch diesen Stoff hat schon Hr. Prof. Löwig bei seinen Versuchen über die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist erhalten. Wir wollen hier seine Analysen derselben anführen, welche mit den unsrigen übereinstimmen. Er fand in 100 Theilen:

	1.	2.
Kohlenstoff	80,94	81,37
Wasserstoff	10,27	9,84
Sauerstoff	8,79	8,79
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Es bleibt daher keinen Zweifel mehr unterworfen, daß Hr. Prof. Löwig, anstatt Holzgeist, Xylit zu seinen Versuchen angewandt hat.

Wird Xylitöl mit Kalihydrat zusammengebracht, so wird die Mischung unter Erwärmung braun und zuletzt schwarz, und nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einer steinharten Masse. Ein längere Zeit so behandeltes Xylitöl wurde mit Wasser zusammengebracht, in welchem sich das Kali nur langsam mit gelbbrauner Farbe löste, und auf der Flüssigkeit sammelte sich ein dunkelbraunes Oel an, welches durch Destillation mit Wasser in ein flüchtiges Oel und in ein Harz geschieden werden konnte. Das Oel war noch unverändertes Xylitöl, wie sich aus den physikalischen Eigenschaften und der folgenden Analyse ergab:

0,330 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,946 =	Kohlenstoff	0,2615
Wasser	0,310 =	Wasserstoff	0,0344.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,26
Wasserstoff	10,43
Sauerstoff	10,31
	<hr/> 100,00.

Das Harz glich in seinen physikalischen Eigenschaften fast ganz dem Xylitharz, nur war es etwas schwieriger schmelzbar. Eine Analyse desselben mißlang, und konnte wegen Mangels an Substanz nicht wiederholt werden.

In der alkalischen Lösung waren etwas Essigsäure
und

und Spuren von den schon mehrmals erwähnten Nebenproducten enthalten.

Die aus der Zersetzung des Xylitöls durch Kalihydrat hervorgehenden Stoffe sind also hauptsächlich ein Harz und Essigsäure; auf diese Zersetzungsproducte werden wir ebenfalls weiterhin zurückkommen.

Das Xylitöl wird nur sehr langsam von Kalium angegriffen; es findet hierbei keine bemerkbare Temperaturerhöhung statt, und es dauert sehr lange, bis nur eine kleine Menge von Kalium verschwunden ist, selbst wenn die Einwirkung durch gelinde Wärme unterstützt wird. Ein Gas wird hierbei nicht entwickelt, das Oel färbt sich dunkel und verdickt sich. Eine gewisse Menge des Oeles wurde so lange mit Kalium behandelt, bis dasselbe fast gar nicht mehr einwirkte. Die dunkelbraune Masse wurde dann mit Wasser vermischt, welches stark alkalisch wurde und sich rothgelb färbte, während sich auf seiner Oberfläche ein braunes Oel sammelte, das durch Destillation mit Wasser in ein flüchtiges Oel, welches noch unverändertes Xylitöl war, wie sich aus seinen Eigenschaften und den folgenden Analysen ergab, und in ein Harz getrennt wurde.

1) 0,258 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,739	= Kohlenstoff	0,2043
Wasser	0,250	= Wasserstoff	0,0277.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	79,20
Wasserstoff	10,76
Sauerstoff	10,04

2) 0,270 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,790	= Kohlenstoff	0,2184
Wasser	0,256	= Wasserstoff	0,0284.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	80,90
Wasserstoff	10,53
Sauerstoff	8,57
	<hr/> 100,00.

Das Harz kam in seinen Eigenschaften fast ganz mit dem Xylitharz überein, nur war es nicht so leicht schmelzbar. Die Analyse desselben gab folgendes Resultat.

0,210 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,629	=	Kohlenstoff	0,1739
Wasser	0,193	=	Wasserstoff	0,0214.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff	82,82
Wasserstoff	10,21
Sauerstoff	6,97
	<hr/> 100,00.

Demnach ist dies Harz ein von dem Xylitharz bestimmt verschiedenes; seine Analyse stimmt mit der Formel $C_{16}H_{24}O$ überein, die richtige Zusammensetzung desselben ist aber wahrscheinlich, wie weiter gezeigt werden soll, $C_{48}H_{72}O_3 = 2C_{24}H_{36} + 3O$.

		Berechnet.
48 At. Kohlenstoff	3668,88	83,04
72 - Wasserstoff	449,26	10,17
3 - Sauerstoff	300,00	6,79
<hr/> 1 At. Harz	<hr/> 4418,14	<hr/> 100,00.

In der wässrigen Flüssigkeit konnte, aufser freiem Kali, etwas essigsaurem Kali und den in kleiner Menge vorkommenden Nebenproducten, Nichts nachgewiesen werden.

Die Hauptproducte, welche aus der Einwirkung des Kaliums auf Xylitöl hervorgehen, sind demnach Essigsäure und ein Harz.

nachdem wir im Vorhergegangenen bloß That-
 mitgetheilt, wollen wir nun versuchen einige
 che Erklärungen über dieselben zu geben. Die
 iast des Xylits, je nach der Behandlung mit
 lsäure, Holzätherschwefelsäure oder schwefelsau-
 zäther, und bei der Destillation mit Kleesalz und
 lsäure, kleesauren Holzäther zu geben, so wie
 inwirkung von Kalihydrat in ein Kalisalz und
 eist zu zerfallen, kann als ein sprechender Be-
 die Ansicht angesehen werden, nach welcher
 it als eine Holzätherverbindung betrachtet wird.
 mentaranalyse des Xylits und sein spezifisches
 des Dampfes führen zu der empirischen Formel
 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{14}$. Wird hiervon ein Atom Holzäther $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$
 n, so bleibt $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{14}$ übrig, und der Xylit
 demnach als eine Verbindung von Holzäther
 mit $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{14}$, einer Verbindung, welche wir
 e genannt haben, und welche als eine Oxyda-
 : des Acetyls betrachtet werden kann. Für diese
 g spricht auch das Verhalten des Kalihydrats
 Bei der ersten Einwirkung desselben bildet
 s Holzgeist und ein Kalisalz, welches nach die-
 :ht xylitsaures Kali $\text{K} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{14}$ seyn müßte.
 irische Formel des so erhaltenen Salzes ist
 30O_7 , welche sich in die rationelle $3(\text{K} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{14})$
 $\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_{14}$ verwandeln läßt, und welche den
 ungen, welche die chemische Theorie an das
 stellen kann, vollkommen entspräche. Die An-
 ines solchen Doppelsalzes von xylitsaurem Kali
 saurem Holzäther wird gerechtfertigt durch die
 eines ähnlichen Doppelsalzes von essigsaurem
 essigsaurem Holzäther, welches unter den glei-
 chständen wie das erstere gebildet wird, und des-
 nel $6(\text{K} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3) + (\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3)$
 Ansicht, die Xylitsäure als eine Oxydationsstufe

des Acetyls zu betrachten, stützt sich auf das Verhalten des eben erwähnten Doppelsalzes, von xylitsaurem Kali sich beim Auflösen in Wasser unter dem Einflusse der Luft in essigsames Kali zu verwandeln ¹⁾). Hierbei wird der mit dem xylitsauren Kali noch verbundene Xylit abgeschieden und die Xylitsäure durch den Sauerstoff der Luft in Essigsäure übergeführt. Ferner spricht dafür das Verhalten des Kalisalzes, bei der Destillation mit verdünnten nicht flüchtigen Säuren eine flüchtige Säure zu liefern, welche alle Eigenschaften der Essigsäure besitzt, und deren Barytsalz, sowohl nach den äusseren Eigenschaften, als nach der Elementaranalyse, essigsames Baryt ist. Auch hierbei ist die Essigsäure durch Oxydation der Xylitsäure gebildet worden. Diese Ansicht über die Zusammensetzung des Xylits wird ferner gerechtfertigt durch das Verhalten desselben zu wässrigem Kali, durch welches er in Holzgeist und in ein Kalisalz zerlegt wird, das nach der Destillation mit einer starken Säure eine flüchtige Säure liefert, deren Barytsalz ebenfalls durch die Analyse und die äusseren Eigenschaften für essigsames Baryt erkannt werden kann. Die Annahme, dass die Essigsäure schon im Xylit enthalten sey, lässt sich mit der Elementarzusammensetzung desselben unter Bildung von Holzgeist nicht vereinigen. Es bleibt blofs die Annahme übrig, dass die Essigsäure durch Oxydation einer weniger sauerstoffreichen Substanz, der Xylitsäure, durch die Luft entstanden sey.

Nach dem Gesagten würden also vier verschiedene Oxydationsstufen des Acetyls angenommen werden können. Das Acetyloxyd $C_4H_6 + O$, die Xylitsäure $C_4H_6 + 1_4O$ oder $2C_4H_6 + 3O$, die Aldehydsäure $C_4H_6 + 2O$

- 1) Dass das Acetyl die Fähigkeit besitzt, schnell in Essigsäure überzugehen, dafür spricht der Essigsäurebildungsproceß aus dem Weingeist. Es entsteht zuerst Acetyloxyd, welches schnell durch Aufnahme von Sauerstoff in Essigsäure übergeht. Bei Anwesenheit von Basen muß dies nur noch schneller erfolgen.

und die Essigsäure $C_4H_6 + 3O$. Diese Verbindungen lassen sich durch folgende rationelle Namen bezeichnen: Die erste Verbindung ist Acetyloxyd, die Xylitsäure kann den Namen unteracetylige Säure erhalten, welchen früher das Acetyloxyd geführt hat, die Aldehydsäure ist acetylige Säure und die Essigsäure Acetylsäure. Mit Unteracetylsäure würde eine in dieser Reihe noch fehlende Verbindung $C_4H_6 + 2\frac{1}{2}O$ oder $2C_4H_6 + 5$ zu bezeichnen seyn.

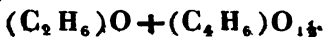
Der Xylit ist demnach *unteracetyligsaures Methyl-oxyd* $(C_2H_6 + O) + (C_4H_6 + 1\frac{1}{2}O)$.

Nach diesen Voraussetzungen wollen wir nun versuchen eine Erklärung von der Zersetzung zu geben, welche der Xylit durch eine fortgesetzte Einwirkung von Kalihydrat erleidet. Wie gezeigt wurde, beginnt in dem Maafse, in dem die Zersetzung des Xylits fortschreitet, und sich die Menge von Holzgeist und dem Doppelsalze von xylitsauren Kali mit Xylit vergrößert, welches sich in der an Holzgeist reicher werdenden Flüssigkeit auflöst, eine zweite Zersetzung, welche ohne Zweifel durch die Auflösung des Kalisalzes in der holzgeistreicheren Flüssigkeit bedingt wird, indem unter dem gleichzeitigen Einflusse von Kali das xylitsaure Kali eine zersetzende Einwirkung auf noch unzersetzten Xylit ausübt. Die hierbei sich bildenden neuen Producte sind Mesit, Xylitnaphta, Xylitöl und Xylitharz; anfangs wird fast blofs Mesit gebildet, bei längerer Einwirkung aber tritt die Xylitnaphta auf, und erst später bilden sich gröfsere Mengen von Xylitharz und Xylitöl. Die Zusammensetzung des Mesits und der Xylitnaphta unterscheiden sich von der des Xylits blofs durch einen geringeren Sauerstoffgehalt; im Xylitharz und Xylitöl nimmt zugleich auch noch der Wasserstoff ab.

Wir wollen daher zuerst die Bildung des Mesits und der Xylitnaphta näher betrachten. Die Zusammensetzung des Xylits ist $C_6H_{12}O_{24}$, die des Mesits ist

$C_6H_{12}O_2$ und die der Xylitnaphta $C_6H_{12}O_{14}$. Da sich außer Holzgeist, Mesit, Xylitnaphta und einem Kalisalze, welches nach der Destillation mit einer stärkeren Säure Essigsäure liefert, im Anfange kein anderes Product bildet, so kann der Sauerstoff, welchen der Mesit und die Xylitnaphta weniger enthalten als der Xylit, nur in dem Kalisalze gesucht werden. Die Zersetzung beruht einfach darin, daß die in dem Kalisalze, welches bei der ersten Einwirkung von Kali auf Xylit entsteht, enthaltene unteracetylige Säure durch die Gegenwart einer Basis bestimmt wird, sich höher zu oxydiren und sich in eine stärkere Säure, in Acetylsäure, zu verwandeln. Den Sauerstoff entzieht die unteracetylige Säure noch unzersetztem Xylit, und so entsteht dann Mesit, welcher von unteracetylgiger Säure ebenfalls wieder desoxydirt werden kann und dann in Xylitnaphta übergeht.

Diese Erklärung über die Ueberführung des Xylits in Mesit und Xylitnaphta bezieht sich bloß auf die empirische Formel des Xylits. Wir wollen diese Veränderungen nun nach der rationellen Zusammensetzung des Xylits betrachten; derselbe besteht aus



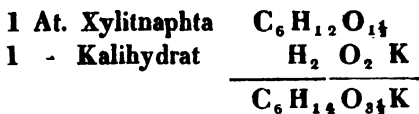
Bei der Bildung des Mesits aus Xylit bleiben entweder die beiden in dem Xylit vorkommenden Radicale, Methyl und Acetyl, bei der Zersetzung unverändert, und es wird bloß dem einen oder dem andern Oxyde Sauerstoff entzogen, und zwar in diesem Falle der unteracetylgigen Säure, welche in Acetyloxyd übergeht; oder es findet eine vollständige Umsetzung der in dem Xylit enthaltenen Elemente statt, so daß a priori keine Ansicht über die Gruppierung derselben in dem Mesit aufgestellt werden kann, welche Wahrscheinlichkeit für sich hat. Die bis jetzt über den Mesit vorliegenden Versuche berechtigen nicht zu der Annahme, daß bei seiner Bildung der zweite Fall eingetreten sey, im Gegentheile sprechen dieselben für die zuerst ausgesprochene Ansicht, nach

der der Mesit als eine Verbindung von Methyloxyd mit Acetyloxyd angesehen werden muss; seine rationelle Formel ist dann $(C_2H_6)O + (C_4H_6)O$. Für diese Ansicht spricht das Verhalten von Mesit zu Kalihydrat: er zerfällt bei der Einwirkung desselben zuerst in ein Kalisalz, welches bei der Destillation mit einer stärkeren Säure Essigsäure liefert, und in Xylitnaphta, und wenn die Einwirkung länger dauert entstehen noch Xylitöl und Xylitharz. Ohne Zweifel bildet sich hierbei auch Holzgeist, welcher aber, wenn nicht große Mengen von Mesit zur Zersetzung angewendet werden, höchst schwierig nachzuweisen ist. Diese Zersetzung ist ganz ähnlich wie diejenige des Xylits durch Kalihydrat. Es bildet sich wahrscheinlich zuerst Acetyloxydkali und Methyloxydhydrat. Aus dem schon angeführten Grunde aber entzieht das Acetyloxydkali noch unzersetztem Mesit Sauerstoff, und verwandelt sich so in ein Kalisalz einer höheren Oxydationsstufe von Acetyl, während der Mesit, welcher Sauerstoff verloren hat, sich in Xylitnaphta verwandelt und erst später findet die Bildung von Xylitharz und Xylitöl statt. Für diese Ansicht über die Zusammensetzung des Mesits spricht ferner das Verhalten der Xylitnaphta zu Kalihydrat, wovon weiter unten gesprochen wird.

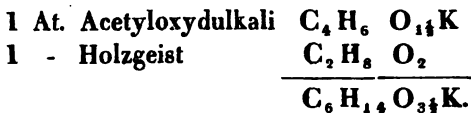
Für die Bildung der Xylitnaphta können ebenfalls die beiden für den Mesit angeführten Theorien aufgestellt werden. Aus den vorhandenen Versuchen über diesen Stoff ergeben sich sowohl Gründe für die eine als für die andere Theorie. Nach der für den Mesit angenommenen Theorie würde das Acetyloxyd im Mesit die Hälfte seines Sauerstoffs verlieren und sich in ein Acetyloxydul verwandeln, so dass die Xylitnaphta eine Verbindung von Methyloxyd mit Acetyloxydul wäre $(C_2H_6)O + (C_4H_6)O_2$ oder $2(C_2H_6)O + (2C_4H_6 + O)$. Wird angenommen, dass wenigstens eines der im Mesit vorkommenden Radicale beim Uebergang in Xylit-

naphta zersetzt würde, so können verschiedene Erklärungen gegeben werden, von denen die folgende die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat: Das Acetyl des Acetyloxyds, welches im Mesit enthalten ist, setzt sich beim Verlust der Hälfte des damit verbundenen Sauerstoffs in ein anderes damit polymerisches Radical C_8H_{12} um, welches sich mit der übriggebliebenen Hälfte von Sauerstoff zu einem neuen Oxyde verbindet. Die Xylitnaphta ist dann eine Verbindung von 2 Atomen Methyloxyd mit einem Atome dieses neuen Oxyds $2(C_2H_6)O + (C_8H_{12})O$. — Wird nun das Verhalten der Xylitnaphta zu Kalihydrat nach diesen verschiedenen Theorien zu erklären gesucht, so zeigt sich, daß für jede dieser Theorien die Zersetzung auf verschiedene Weise erklärt werden kann. Die Vergleichung aller Ansichten wird zeigen, welcher der Vorzug gegeben werden muß.

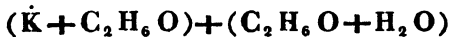
Durch die Einwirkung des Kalihydrats zerfällt die Xylitnaphta in ein Kalisalz, welches nach der Destillation mit einer nichtflüchtigen Säure Essigsäure liefert, in Xylitharz, in Xylitöl und in eine geistige Flüssigkeit, ohne Zweifel Holzgeist. Die empirische Formel des Xylitharzes ist $C_8H_{12}O$ und die des Xylitöls $C_{12}H_{18}O$. Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Körper mit derjenigen der Xylitnaphta, so ergibt sich, daß der Unterschied nicht allein auf einem geringeren Sauerstoffgehalte beruht, wie dies bei den bis jetzt betrachteten, durch die Einwirkung von Kali aus einander hervorgehenden Stoffen der Fall war, sondern daß auch der Wasserstoff abnimmt. Die Erklärung hiervon kann nach der für die Xylitnaphta zuerst aufgestellten Zusammensetzung $(C_2H_6)O + (C_4H_6)O_4$ so gegeben werden, daß bei der ersten Einwirkung des Kalihydrats sich das Acetyloxydul mit Kali verbindet, während das Methyloxyd das Wasser, welches mit dem Kali verbunden war, aufnimmt und Holzgeist bildet:



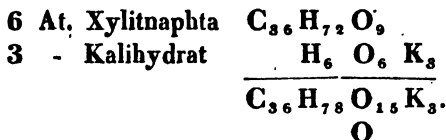
bilden:



Wenn die Einwirkung länger dauert, so entzieht das Acetyloxydalkali noch unzersetzter Xylitnaphta Sauerstoff; es bildet sich ein Kalisalz einer höheren Oxydationsstufe des Acetyls; der Sauerstoff, den die Xylitnaphta hierbei verliert, wird dem Acetyloxydul entzogen, welches in derselben enthalten ist. Ob nun der so aus dem Acetyloxydul entstandene Körper, welcher das Xylitöl ist, eine noch niedrigere Oxydationsstufe des Acetyls, ein Suboxyd desselben $3C_4H_6O$ sey, oder ob sich das Acetyl in ein neues polymerisches Radical $C_{12}H_{18}$ umgesetzt habe, welches sich mit dem noch übrigen Sauerstoff zu einem neuen Oxyde $C_{12}H_{18} + O$ verbunden hat, wollen wir dahingestellt seyn lassen. Jedenfalls ist bei der Bildung dieses Körpers das früher mit dem Acetyloxydul vereinigt gewesene Methyloxyd nicht mit dem neuen Oxyde verbunden geblieben; dasselbe hat wahrscheinlich mit Kalihydrat eine Doppelverbindung von Methyloxydkali und Holzgeist



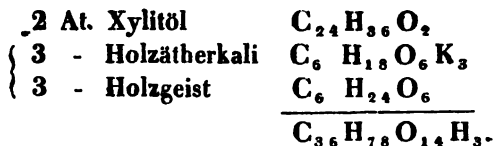
gebildet.



verlieren



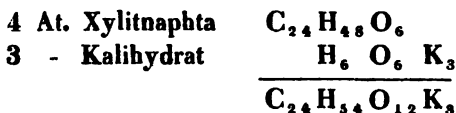
woraus entstehen:



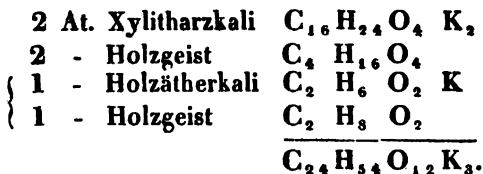
Nachdem das Kalihydrat längere Zeit eingewirkt hat, wären demnach folgende Verbindungen entstanden: Holzgeist, Acetyloxydulkali, Kalisalze von höheren Oxydationsstufen des Acetyls, die Verbindung von Holzätherkali mit Holzgeist und Xylitöl. Wird dieses Gemenge von Verbindungen mit Wasser behandelt, so zersetzt sich das Acetyloxydulkali in Kalihydrat, welches sich in Wasser löst und in Acetyloxydul, welches als Xylitharz abgeschieden wird; das Holzätherkali wird ebenfalls zersetzt in Kalihydrat und in Holzgeist, welche sich beide in Wasser lösen; auch die acetylsauren Kalisalze lösen sich auf und das Xylitöl bleibt mit dem Xylitharze gemengt.

Demnach wäre das Xylitharz das Acetyloxydul $2C_4H_6 + O$. Wird diese Ansicht aber verworfen, und das Xylitharz für ein Oxyd eines mit dem Acetyl polymeren Radicals, z. B. $C_8H_{12} + O$, gehalten, so muß die Zersetzungstheorie der Xylitnaphta verändert werden, was auf verschiedene Weise geschehen kann. Entweder wird das Acetyloxydul erst bei der Zersetzung des Acetyloxydulkalis mit Wasser in das neue Oxyd umgesetzt, oder das Acetyloxydul wird schon bei der Einwirkung von Kali auf Xylitnaphta $(C_2H_6)O + (C_4H_6)O_2$ in das Oxyd $(C_8H_{12})O$ verwandelt, und es bildet sich dann kein Acetyloxydulkali, sondern eine Verbindung des neuen Oxyds mit Kali. Nach diesen Annahmen muß aber ferner festgestellt werden, daß: 1 Atom Kalihydrat zwei Atome Xylitnaphta zersetze, und 1 Atom Xylitharzkali $K + (C_8H_{12})O$ entstehe, während 2 At. Methyloxyd und 1 Atom Wasser frei werden; es kann sich also bloß 1 Atom Methyloxyd in Holzgeist verwandeln.

Das zweite Atom bildet in Verbindung mit noch einem anderen Atome, welches durch einen gleichen Process abgeschieden worden ist, mit einem Atome Kalihydrat die Verbindung von Methyloxydkali und Holzgeist



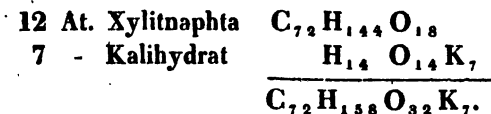
bilden :



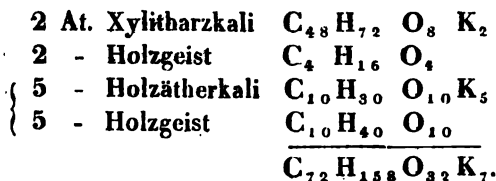
Dieses letztere Verhältnifs würde natürlich auch stattfinden, wenn das Acetyloxydulkali aus $K + (2C_4H_6 + O)$ und nicht aus $K + (C_4H_6)O_4$ zusammengesetzt wäre.

Das in der Kaliverbindung vorkommende Radical muß aber dann bei weiterem Fortgange des Processes und bei der Aufnahme von mehr Sauerstoff sich wieder in Acetyl C_4H_6 verwandeln, um acetylsaures Kali zu bilden.

Das Xylitöl und Xylitharz lassen sich auch als Oxyde desselben Radicals betrachten, nämlich als $C_{12}H_{18} + O$ und $2C_{12}H_{18} + 3O$. Nach dieser Ansicht muß die Zersetzungstheorie der Xylitnaphta ebenfalls modificirt werden. Die erste Einwirkung des Kalis auf dieselbe kann unter der Voraussetzung, daß 6 Atome Acetyloxydul sich in ein Atom Xylitharz umsetzen, welches sich mit einem Atom Kali verbindet, durch folgendes Schema dargestellt werden:



liefern:



Es wäre nun noch die Zersetzung der Xylitnaphta durch Kalihydrat zu betrachten, wenn in derselben kein Acetyloxydul, sondern ein Oxyd des Radicals $C_8 H_{12}$ angenommen wird; die Xylitnaphta ist dann $2(C_2 H_6)O + (C_8 H_{12})O$. Die ganze Zersetzung fällt dann mit wenigen Abänderungen mit schon betrachteten Fällen zusammen. Jedoch wäre anzunehmen, daß das in der Xylitnaphta vorkommende Acetyloxydul sich nicht erst in ein anderes Oxyd $C_8 H_{12} + O$ verwandle, sondern daß dieses Oxyd schon in derselben gebildet vorkomme. Auch könnte festgestellt werden, daß das Oxyd $C_8 H_{12} + O$ sich in ein Oxyd $2C_{12} H_{18} + 3O$ verwandele, während in einem früher betrachteten Falle das Acetyloxydul sich in das Oxyd $2C_{12} H_{18} + 3O$ verwandelt hat. Die weiteren Zersetzungen sind dann ganz dieselben wie früher angegeben wurde.

Die Xylitnaphta aber ebenfalls als eine Verbindung von $6(C_2 H_6)O + (2C_{12} H_{18} + 3O)$ zu betrachten, scheint uns ganz unstatthaft, da dieselbe schon wegen des specifischen Gewichts des Dampfes der Xylitnaphta, deren Bestandtheile zwölf Mal verdichtet wären, wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Die Ansicht, daß bei der Bildung der Xylitnaphta aus Mesit eine vollständige Umsetzung der Bestandtheile des Mesits stattgefunden habe, so daß in der Xylitnaphta weder Methyl noch Acetyl vorkommen, hat gar nichts für sich sprechendes. Das Verhalten des Kalis zu Xylitnaphta zeigt auf's Deutlichste, daß jedenfalls das Methyl

in der. Xylitnaphta noch unverändert vorkommt. Eine Umsetzung der Elemente könnte nur das Acetyl treffen.

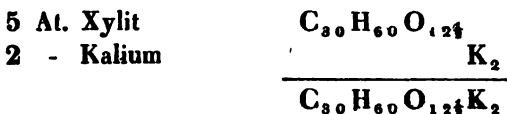
Nach Vergleichung der verschiedenen entwickelten Theorien über die Zersetzung der Xylitnaphta durch Kalihydrat möchte wohl die folgende am wahrscheinlichsten seyn: Die Xylitnaphta ist eine Verbindung von *Methyloxyd* mit *Acetyloxydul* $(C_2H_6)O + (C_4H_6)O_4$ oder $2(C_2H_6)O + (2C_4H_6 + O)$. Bei der Zersetzung derselben durch Kali setzt sich das Acetyloxydul in Xylitharz $2C_{12}H_{18} + 3O$ um, welches sich mit einem Atome Kal verbindet. Das Xylitöl und Xylitharz sind Oxyde desselben Radicals $= C_{12}H_{18}$.

Nachdem das Verhalten der Xylitnaphta zu Kalihydrat näher auseinandergesetzt wurde, ergibt sich die Bildung des Xylitharzes und Xylitöles bei einer weiter fortschreitenden Zersetzung des Xylits durch Kalihydrat von selbst. Es ist bereits gezeigt worden, daß der Xylit sich zuerst in Mesit und dann in Xylitnaphta verwandelt; das Xylitharz und Xylitöl sind daher nur Zersetzungsproducte der Xylitnaphta. Nur kann zwischen der Zersetzung der reinen Xylitnaphta und diesem Prozesse der Unterschied vorkommen, daß besonders das xylitsaure Kali reducirend wirkt, und weniger die Verbindung von Xylitharz mit Kali. Diefes ist auch der Grund, warum die Menge von acetylsaurem Kali in Vergleich zu dem sich bildenden Xylitöl und Xylitharz in diesem Falle viel größer ist als bei der Zersetzung der reinen Xylitnaphta, da das Xylitharz einer viel größeren Menge von Xylitnaphta Sauerstoff entziehen muß, als die Xylitsäure, um die gleiche Menge von Acetylsäure zu bilden.

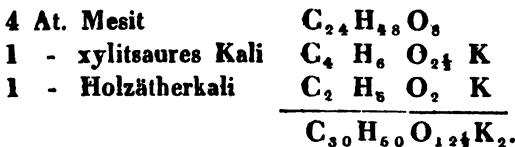
Bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Xylitöl erhält man acetylsaures Kali und ein Harz. Diese Zersetzung ist ohne Zweifel eine ganz ähnliche wie die schon betrachteten: Ein Atom Xylitöl entzieht mehreren Atomen Xylitöl Sauerstoff, das Radical des reducirenden

Atoms setzt sich in Acetyl um, und dieß bildet mit dem Sauerstoff die Acetylsäure, welche sich mit Kali verbindet, während mehrere Atome des Radicals in den Theilen, welche Sauerstoff verlieren, sich in ein noch höher polymerisches umsetzen, welches mit dem übriggebliebenen Sauerstoff ein neues Oxyd, ein Harz, bildet. Die Menge des sich hier bildenden acetylsauren Kalis kann daher nur sehr gering seyn.

Nach dem Vorliegenden läßt sich die Einwirkung des Kaliums auf Xylit leicht übersehen. Bei der ersten Einwirkung entzieht das Kalium mehreren Atomen Xylit Sauerstoff, welcher dadurch in Mesit übergeht, das gebildete Kali zersetzt ein anderes Atom Xylit, und bildet damit xylitsaures Kali und Holzätherkali:



zerfallen in:



Geht die Einwirkung des Kaliums längere Zeit fort, so entzieht das Kalium auch dem Mesit Sauerstoff; er wird in Xylitnaphta verwandelt, und es tritt überhaupt der ganze Reductionsproceß, wie er bei der Einwirkung des Kalihydrats weitläufig auseinandergelegt wurde, nur mit einigen Modificationen ein; es bildet sich Xylitharz und Xylitöl.

Die Einwirkung des Kaliums auf reine Xylitnaphta erklärt sich von selbst.

Bei der Einwirkung von Kalium auf Xylitöl findet ebenfalls ein ähnlicher Proceß statt; man erhält ein wenig essigsaures Kali und ein Harz von der Zusammensetzung

$C_{12}H_{24}O$ oder $C_{4,8}H_{7,2}O_3 = 2C_{2,4}H_{3,6} + 3O$. Vier Atome Xylitöl $C_{1,2}H_{1,8} + O$ verlieren ein Atom Sauerstoff, die vier Atome Radical $C_{1,2}H_{1,8}$ setzen sich in zwei Atome eines polymerischen Radicals $C_{2,4}H_{3,6}$ um, welche mit den übrig gebliebenen drei Atomen Sauerstoff ein Atom eines neuen Oxyds $2C_{2,4}H_{3,6} + 3O$ liefern.



Der Sauerstoff, den viele Atome Xylitöl verlieren, wird dazu verwandt, um einige Atome Kalium in Kali und einige Atome Acetyl, in welches durch den Einfluss des Kalis das Radical des Xylitöls zerfällt, in Acetylsäure zu oxydiren, die sich dann mit dem Kali verbindet.

Sowohl bei der Einwirkung des Kalis, als besonders bei derjenigen des Kaliums auf die beschriebenen Stoffe, werden, auſser den bei der Erklärung dieser Zersetzungen berührten Producten, noch einige andere Stoffe in sehr geringer Menge gebildet, wie in der speciellen Beschreibung der Versuche zu ersehen ist. Da dieselben nur in höchst geringer Menge auftreten, so können sie nur als auſserordentliche Zersetzungsproducte betrachtet werden, welche durch eine allzubeſtigte Einwirkung der Reagentien, vielleicht auch durch Einwirkung der Luft und anderer unwesentlicher Umstände, entstanden sind. Es versteht sich wohl von selbst, daſs diese bei der Auseinandersetzung der Theorie nicht in Rechnung gezogen werden dürfen.

Zum Schlusse wollen wir noch das Mesiten betrachten, dessen Elementarzusammensetzung $C_6H_{12}O_3$ ist. Es enthält ein halbes Atom Sauerstoff mehr als der Xylit, und seine Bildung aus demselben durch Destillation mit Schwefelsäure erklärt sich ganz einfach dadurch, daſs der Xylit von der Schwefelsäure Sauerstoff aufnimmt, während sich zugleich schweflige Säure bildet. Legt man die rationelle Zusammensetzung des Xylits $(C_2H_6)O$

$\text{-(C}_4\text{H}_6\text{)O}_{1,4}$ der Erklärung dieses Processes zu Grunde, so muß entweder eine Umsetzung der in dem Xylit enthaltenen Radicale stattfinden, während zugleich noch ein halbes Atom Sauerstoff in die eine Verbindung eingeht, oder die Radicale, welche im Xylit vorkommen, bleiben beim Uebergange in Mesiten unverändert, und dann beruht die Veränderung bloß darin, daß die unteracetylige Säure $(\text{C}_4\text{H}_6\text{)O}_{1,4}$ des Xylits sich in acetylige Säure $(\text{C}_4\text{H}_6\text{)O}_2$ verwandelt; demnach wäre Mesiten acetylignsaures Methyloxyd $(\text{C}_2\text{H}_6\text{)O} + (\text{C}_4\text{H}_6\text{)O}_2$. Diese letztere Ansicht scheint das Verhalten des Mesitens zu Kalihydrat und Kalium, so weit dasselbe bis jetzt bekannt ist, zu unterstützen; die Eigenschaft des Mesitens, bei der ersten Einwirkung des Kalihydrats eine ähnliche Salzmasse zu bilden wie der Xylit, könnte auch zu einer ähnlichen Theorie für diese Zersetzung führen; es könnte sich acetylignsaures Kali und Holzgeist bilden. Da sich die Masse bei längerer Einwirkung braun färbt, so kann auf ähnliche Reductions- und Oxydationserscheinungen wie beim Xylit geschlossen werden. Auf der einen Seite könnte essignsaures Kali und auf der andern die beim Xylit aufgeführten sauerstoff-ärmeren Producte entstehen. Kalium oxydirt sich lebhaft in Mesiten, ohne Gasentwicklung, es bildet sich ein Salz wie beim Xylit, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein braunes Oel aus, welches dem aus dem Xylit erhaltenen gleicht. Auch für diese Einwirkung kann eine ganz ähnliche Theorie wie für diejenige der Einwirkung des Kaliums auf Xylit aufgestellt werden.

Für die angenommene Zusammensetzung des Mesitens spricht auch der Umstand, daß das Xylit bei der Destillation mit einem großen Ueberschuß von Schwefelsäure unter Entwicklung einer großen Menge von schwefliger Säure essignsauren Holzäther und Essigsäure liefert ¹⁾.

Es

1) Man vergleiche unsere frühere Abhandlung.

Es würde dann eine stufenweise Oxydation der unter-acetyligen Säure im Xylit auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure erfolgen, und deshalb zuerst in acetylige und dann in Acetylsäure verwandelt werden, während das Methyloxyd bei diesen Verwandlungen immer noch mit den verschiedenen Oxydationsstufen des Acetyls verbunden bliebe. Wirkt die Schwefelsäure noch weiter auf das essigsaure Methyloxyd ein, so würde dann das Methyloxyd vollständig zerstört und die Essigsäure abgeschieden.

Gegen diese Ansicht könnte jedoch eingewendet werden: Da das Mesiten bei der Destillation mit viel Schwefelsäure keinen schwefelsauren Holzäther, und bei der Destillation mit Kleesalz und Schwefelsäure keinen klee-sauren Holzäther liefert wie der Xylit, so könne das Mesiten auch keine Holzätherverbindung seyn. Dieses verschiedene Verhalten des Xylits und Mesitens kann aber doch nicht als ein Grund für eine verschiedene Constitution dieser beiden Körper gelten. Denn das vom Mesiten abweichende Verhalten des Xylits erklärt sich leicht dadurch, daß die im Xylit enthaltene Säure wegen ihrer schwach sauren Eigenschaften und ihrer leichten Zersetzbarkeit leichter durch andere Säuren ausgeschieden und zerstört werden kann, als dieß bei der im Mesiten vorkommenden Säure der Fall ist. Es würde auch ohne Zweifel nicht gelingen, durch Destillation von Schwefelsäure und Kleesalz mit den Verbindungen des Methyloxyds mit stärkeren Säuren klee-sauren Holzäther zu erhalten.

Zur Ausmittlung der richtigen Constitution des Mesitens sind aber jedenfalls noch weitere Versuche nothwendig. Wir beabsichtigen das Verhalten derselben zu Kalihydrat und Kalium näher zu studiren, welches ohne Zweifel Aufschlüsse über die Richtigkeit der ausgesprochenen Ansicht geben wird.

Die eigenthümliche Einwirkung des Kalis und Kaliums, welche zugleich Oxydations- und Reductions-Er-

scheinungen, so wie auch Umsetzungen eines zusammengesetzten Radicals in andere damit polymerische im Gefolge hat, tritt gewiß bei vielen organischen Verbindungen auf. Eine solche Zersetzung wird gewöhnlich stattfinden, wenn die organische Verbindung ein Oxyd enthält, welches durch höhere Oxydation eine starke Säure bilden kann. Das Studium solcher Zersetzungen wird aber mit viel Mühe und Schwierigkeiten verbunden seyn, da die Zersetzungsproducte gewöhnlich in großer Zahl auftreten.

Das genauere Studium der in dieser Arbeit beschriebenen Erscheinungen zeigt wieder aufs Deutlichste, daß die in den organischen Verbindungen herrschenden Gesetze ganz dieselben sind, wie diejenigen, welche in den unorganischen Verbindungen gültig sind.

IV. *Einwirkung des Chlors auf Terpenthinöl.*

Wenn man Terpenthinöl ($C_{20}H_{32}$) in gewöhnlichem Tageslicht vollständig mit Chlor sättigt, so verliert es, nach Hrn. Deville's Beobachtung, 8H, nimmt dafür 8Cl auf, und verwandelt sich dadurch in eine ölige Substanz von neuen Eigenschaften. Sie ist dickflüssiger als Terpenthinöl, riecht anders als dieses und hat die Dichte 1,36, während die des Terpenthinöls nur 0,86 ist. Auch verhält sie sich anders gegen polarisirtes Licht. Eine 78 Mm. dicke Schicht bewirkte eine Drehung nach der *Rechten* $= 3^{\circ},075$, während das Terpenthinöl, bei gleicher Dicke, eine Drehung nach der *Linken* von $23^{\circ},7$ gab, und, bei gleicher Dichtigkeit, eine von $35^{\circ},82$ gegeben haben würde. (*Compt. rend. T. IX p. 824.*)

V. *Ueber die Zersetzungsproducte, welche durch
Einwirkung der Salpetersäure auf Mercaptan
gebildet werden;*

von Carl Löwig und Salomon Weidmann.

Die Zersetzung des Mercaptans mittelst Salpetersäure ist eine der interessantesten in der organischen Chemie. Bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich das Mercaptan in eine blutrothe Flüssigkeit. Diese ist eine Verbindung von Stickstoffoxyd mit Mercaptan. Sie kann auch damit erhalten werden, indem Stickstoffoxydgas in Mercaptan geleitet wird. Sie raucht an der Luft, entwickelt rothe Dämpfe, und zersetzt sich, besonders im Sonnenlichte, in Mercaptan und Stickstoffoxydgas.

Wird Mercaptan mit verdünnter Salpetersäure destillirt, so schwimmt auf dem Destillate die ebengenannte Verbindung von Mercaptan und Stickstoffoxyd, und auf dem Boden befindet sich eine farblose ölige Flüssigkeit. Diese ist, wie sogleich näher bewiesen werden soll, eine wirkliche Verbindung von schwefliger Säure mit Einfach-Schwefeläthyl. Diese Verbindung ist ein Beweis, daß der Satz: in einem Salze muß in der Säure und in der Basis ein gemeinschaftliches Element enthalten seyn, — in dem Sinne, wie er bis jetzt angenommen wurde, nicht allgemein gültig ist. In dem schwefligsauren Schwefeläthyl ist Schwefel in der Basis und Sauerstoff in der Säure enthalten. In der Xanthogensäure befindet sich Schwefel in der Säure und Sauerstoff in der Basis. Die Bildung des schwefligsauren Schwefeläthyls ist ferner ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Aethyltheorie; denn nach der Hydrattheorie wäre diese Verbindung mit $C_4H_8 + SO_2 + SH_2$ zu bezeichnen, eine Formel die schwerlich viel Anhänger

finden wird. Die Bildung dieser Verbindung ist äußerst einfach. Im Mercaptan wird der Schwefelwasserstoff zu Wasser und schwefliger Säure oxydirt, welche mit dem Schwefeläthyl verbunden bleibt. Aus $C_4H_{10}S + SH_2$ wird $C_4H_{10}S + SO_2$; die Verbindung ist also Mercaptan, in welcher der Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure vertreten ist. Will man jedoch mit Zeise das Mercaptan als eine Verbindung von Mercaptum mit Wasserstoff betrachten, so würde das schwefligsaure Schwefeläthyl mit $C_4H_{10}S_2 + O_2$ zu bezeichnen seyn. Eine Verbindung von solcher Zusammensetzung würde aber wahrscheinlich sauer seyn, was die neue Verbindung nicht ist.

Wird das schwefligsaure Schwefeläthyl durch Salpetersäure höher oxydirt, so geht es vollständig und ohne Spur von Schwefelsäure in Sulfäthylschwefelsäure über. Die Oxydation trifft also sowohl das Schwefeläthyl als die schweflige Säure; das erstere bildet mit 1 At. Sauerstoff Sulfäthyl und die letztere Schwefelsäure, welche mit dem Sulfäthyl verbunden bleibt. Nach der Mercaptumtheorie würde aus $C_4H_{10}S_2 + O_2$ durch Aufnahme von 2 At. Sauerstoff $C_4H_{10}S_2 + O_4$ gebildet.

Schwefligsaures Schwefeläthyl.

Um diese Verbindung in großer Menge zu erhalten wird ein Ueberschuß von Mercaptan mit verdünnter Salpetersäure erwärmt. Es fällt nach einiger Zeit ein öliges Körper zu Boden. Mit dem Zusatz von Salpetersäure wird so lange fortgefahren, bis das Mercaptan vollständig zersetzt ist. Wendet man concentrirte Salpetersäure und nur wenig Mercaptan an, so ist die Einwirkung zu heftig und es entsteht dann fast bloß Sulfäthylschwefelsäure. Uebrigens ist eine zu kurze Einwirkung auch nicht rathsam, weil dann viel Mercaptan mit dem neuen Aether gemengt bleibt. Nach hinreichender Einwirkung der Salpetersäure wird die heiße Säure schnell

mit kaltem Wasser verdünnt, um die weitere Einwirkung zu unterbrechen, und dann von dem übrigen Producte getrennt. Um es vom Mercaptan zu befreien wird die ölige Substanz längere Zeit zwischen 50° bis 60° erwärmt, dann mit Wasser destillirt und durch Chlorcalcium entwässert.

1) 0,382 Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

0,428 Kohlensäure = 0,1184 Kohlenstoff

0,222 Wasser = 0,0246 Wasserstoff.

100 Theile enthalten demnach:

30,99 Kohlenstoff

6,44 Wasserstoff.

2) 0,408 Substanz gaben:

0,458 Kohlensäure = 0,1266 Kohlenstoff

0,232 Wasser = 0,0258 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

31,03 Kohlenstoff

6,32 Wasserstoff.

3) 0,315 Substanz gaben:

0,358 Kohlensäure = 0,0990 Kohlenstoff

0,190 Wasser = 0,0211 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

31,43 Kohlenstoff

6,70 Wasserstoff.

4) 0,539 Substanz über ein glühendes Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Baryt geleitet, gaben:

1,622 schwefelsauren Baryt = 0,2238 oder 41,52 Proc. Schwefel.

100 Theile der untersuchten Substanz enthalten demnach:

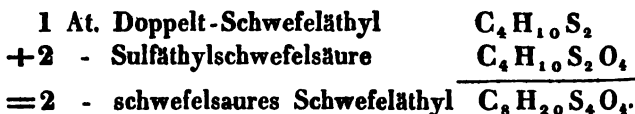
Kohlenstoff	30,99	31,03	31,43
Wasserstoff	6,44	6,32	6,70
Schwefel	41,52	41,52	41,52
Sauerstoff	21,05	21,13	20,35.

Nach Atomen :

4 At. Kohlenstoff	305,74	31,53
10 - Wasserstoff	62,40	6,43
2 - Schwefel	402,33	41,45
2 - Sauerstoff	200,00	20,59
	<hr/> 970,47	<hr/> 100,00.

Die rationelle Formel ist $C_4H_{10}S + SO_2$.

Das schwefligsaure Schwefeläthyl ist eine farblose ölige Flüssigkeit von höchst unangenehmen, lange haftenden, zwiebelartigen Geruch. In Weingeist und Aether ist es leicht löslich. Es ist schwerer als Wasser, und läßt sich mit demselben unverändert überdestilliren. Es kocht zwischen 130° bis 140° . Bei der Destillation für sich scheint ein kleiner Theil zersetzt zu werden. Die weingeistige Lösung giebt mit weingeistigen Lösungen von Metallsalzen keine Niederschläge. Das schwefligsaure Schwefeläthyl könnte auch betrachtet werden als eine Verbindung von Doppelt-Schwefeläthyl mit Sulfäthylschwefelsäure:



Dagegen spricht aber die Zersetzung durch Kali. Wird das schwefligsaure Schwefeläthyl mit einer Kalilösung erwärmt, so scheidet sich ein öliges Körper ab. Derselbe ist leichter als Wasser, farblos, sehr dünnflüssig, kocht über 100° , löst sich in Weingeist, und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch, der viele Aehnlichkeit mit dem Geruch des Mercaptans hat, aber zugleich ätherisch ist. Diese Verbindung ist Doppelt-Schwefeläthyl.

1) 0,586 Substanz gaben:

0,830 Kohlensäure = 0,2296 Kohlenstoff

0,466 Wasser = 0,0496 Wasserstoff.

In 100 Theilen :

39,18 Kohlenstoff

8,46 Wasserstoff.

2) 0,265 Substanz über ein glühendes Gemenge von Salpeter und kohlen saurem Baryt geleitet, gaben:

1,015 schwefelsauren Baryt = 0,140 oder 52,83 Proc. Schwefel.

100 Theile enthalten daher:

Kohlenstoff	39,18
Wasserstoff	8,46
Schwefel	52,83
	<hr/>
	100,47.

Nach Atomen :

		Berechnet.
4 At. Kohlenstoff	305,74	39,70
10 - Wasserstoff	62,40	8,10
2 - Schwefel	402,33	52,20
		<hr/>
		100,00.

Die rationelle Formel ist $C_4 H_{10} S_2$.

Wird von der alkalischen Flüssigkeit das Doppelt-Schwefeläthyl abdestillirt, im Rückstand das freie Kali durch Kohlensäure gesättigt und dann derselbe auf dem Wasserbade verdunstet, so zieht aus der trocknen Masse Weingeist ein Kalisalz aus, welches eine neue Säure enthält. Wird der Weingeist auf dem Wasserbade abgedampft, so bleibt eine gelbliche syrupartige Masse zurück, welche neue Spuren von Krystallisation zeigt. Wird dieses Salz einer etwas höheren Temperatur ausgesetzt, so entweicht Wasser, und nun krystallisirt es beim Erkalten in feinen Blättern und Nadeln.

Das bei 140° getrocknete Salz ist weiß; es zerfließt an der Luft. In einer hohen Temperatur verkohlt es sich, und liefert übelriechende schwefelhaltige Producte. Die

Säure in diesem Salze ist Doppelt Schwefeläthyl-Schwefelsäure.

- 1) 0,864 bei 140° getrocknetes Salz gaben:
 0,320 Kohlensäure, = 0,0884 Kohlenstoff
 0,190 Wasser = 0,0212 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

11,60 Kohlenstoff
 2,63 Wasserstoff.

- 2) 0,442 Salz gaben:

0,170 Kohlensäure = 0,0470 Kohlenstoff
 0,097 Wasser = 0,0108 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

10,63 Kohlenstoff
 2,44 Wasserstoff.

- 3) 0,290 Salz gaben 0,206 schwefelsaures Kali
 = 0,1114 oder 38,42 Proc. Kali.

- 4) 0,254 Salz gaben 0,181 schwefelsaures Kali
 = 0,0979 oder 38,54 Proc. Kali.

- 5) 0,338 Salz gaben, nach dem Glühen mit einem
 Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Baryt, 0,615
 schwefelsauren Baryt = 0,0849 oder 25,12 Proc. Schwefel.

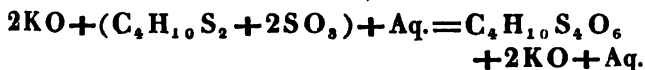
100 Theile des Salzes enthalten demnach:

Kohlenstoff	11,00	10,63
Wasserstoff	2,63	2,44
Sauerstoff	22,83	23,27
Schwefel	25,12	25,12
Kali	38,42	38,54
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Nach Atomverhältnissen:

		Berechnet.
4 At. Kohlenstoff	305,74	9,98
12 - Wasserstoff	74,88	2,44
7 - Sauerstoff	700,00	22,84
4 - Schwefel	804,66	26,25
2 - Kali	1179,83	38,49
	<hr/> 3065,11	<hr/> 100,00.

Daraus läßt sich folgende rationelle Formel aufstellen:

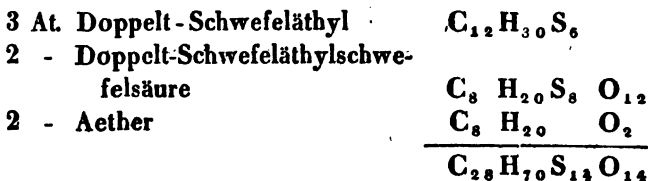


Die Säure würde demnach aus 1 At. Doppelt-Schwefeläthyl und 2 At. Schwefelsäure bestehen, und sie besitzt dann die ganze Sättigungscapacität der Säure.

Eine Auflösung dieses Salzes bringt mit Sublimatlösung einen weißen und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag hervor. Blei-, Kupfer- und Silbersalze zeigen keine Reaction.

Aufser Doppelt-Schwefeläthyl und Doppelt-Schwefeläthylschwefelsäure entsteht bei der Zersetzung des schwefligsauren Schwefeläthyls noch Weingeist. Die Zersetzung durch Kali läßt sich auf folgende Weise verständlichen:

7 At. schwefelsaures Schwefeläthyl $\text{C}_{28}\text{H}_{70}\text{S}_{14}\text{O}_{14}$
zerfallen in:



Sulfäthylschwefelsäure.

Die Darstellung dieser Säure so wie deren Eigenschaften sind bereits in diesen Annalen, Bd. XXXVII S. 153, erwähnt worden. Wir fügen nur noch hinzu, daß wenn zur Oxydation des Mercaptans eine nicht sehr concentrirte Salpetersäure angewendet wird, aufser Sulfäthylschwefelsäure kaum eine Spur Schwefelsäure gebildet wird. In ihrem reinen Zustande stellt sie nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine schwere ölige Flüssigkeit dar, in welcher sich nach einiger Zeit, besonders in der Kälte, farblose, durchsichtige Krystalle bilden.

An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an. Sie ist mit Wasser und Weingeist in allen Verhältnissen mischbar.

Sulfäthylschwefelsaures Kali.

Dieses Salz wird am einfachsten erhalten durch Sättigen der Sulfäthylschwefelsäure mit kohlensaurem Kali. Es ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten aus einer in der Wärme gesättigten Lösung in farblosen, undurchsichtigen, blättrigen und schiefrigen Krystallen, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Das sulfäthylschwefelsaure Kali ist in kaltem Weingeist schwer löslich, leichter in kochendem; beim Erkalten der heißen Lösung krystallisirt der größte Theil in seidenglänzenden Blättchen heraus.

1) 2,011 Grm. des aus der wässrigen Lösung krystallisirten Salzes verloren bei 120° in einem Strome trockner Luft 0,133 Grm. oder 6,65 Proc. Wasser.

2) 2,267 andere bei 120° 0,155 = 6,84 Proc. Wasser.

3) 0,585 Grm. gaben 0,329 schwefelsaures Kali = 0,1779 Grm. oder 30,41 Proc. Kali.

4) 0,473 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben, durch Kupferoxyd verbrennt:

0,293 Kohlensäure = 0,0810 Kohlenstoff

0,164 Wasser = 0,0182 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

17,12 Kohlenstoff

3,85 Wasserstoff.

5) 0,485 des bei 120° getrockneten Salzes gaben:

0,280 Kohlensäure = 0,0774 Kohlenstoff

0,182 Wasser = 0,0202 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

15,96 Kohlenstoff

4,17 Wasserstoff.

6) 0,465 desselben Salzes gaben 0,272 schwefelsaures Kali = 0,147 = 31,64 Proc. Kali.

7) 0,390 Salz gaben 0,227 schwefelsaures Kali = 0,1227 = 31,28 Proc. Kali.

8) 0,305 Salz gaben 0,175 schwefelsaures Kali = 0,0946 = 31,02 Proc. Kali.

Wird das bei 120° getrocknete Salz noch stärker erhitzt, so schmilzt es; zugleich entweicht Wasser; beim Erkalten gesteht es zu einer strahlig krystallinischen Masse.

9) 0,445 des geschmolzenen Salzes gaben 0,275 schwefelsaures Kali oder 0,1487 = 33,42 Proc. Kali.

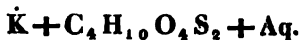
Nach diesen Formeln entspricht das krystallisirte Salz der Formel:



Beim Erhitzen bis auf 120° verliert es 1 At. und beim Schmelzen 2 At. Krystallwasser.

	Gefund.	Berechn.
1 At. Sulfäthylschwefelsäure		57,79
1 - Kali	30,41	30,21
2 - Wasser		6,00
	{ Wasser	
	{ Wasser, Verl. b. 120°	6,65 6,84
		6,00
		<hr/> 100,00.

Das bei 120° getrocknete Salz besteht aus:



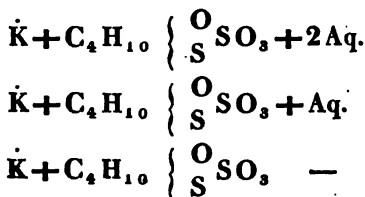
	1.	2.	3.	Berechn.
4 At. Kohlenstoff	17,12	15,96		31,48
12 - Wasserstoff	3,85	4,17		4,00
5 - Sauerstoff				26,67
2 - Schwefel				21,47
1 - Kali	31,64	31,28	31,02	31,48
				<hr/> 100,00.

Das geschmolzene Salz besteht aus:



	Gefunden.	Berechnet.
1 At. Sulfäthylschwefelsäure	66,58	66,49
1 - Kali	33,42	33,51
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Als rationelle Formeln lassen sich demnach folgende aufstellen:



Wird das wasserfreie Salz ein wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, so wird es braun, schäumt stark auf, und entwickelt übelriechende Zersetzungsproducte, während ein Gemenge von schwefelsaurem Kali und Schwefelkalium zurückbleibt.

Sulfäthylschwefelsaures Natron.

Das Sulfäthylschwefelsaure Natron haben wir wie das Kalisalz dargestellt. Es ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt aus der heißen Lösung beim Erkalten auf gleiche Weise wie das Kalisalz. Es enthält Krystallwasser, zieht an der Luft Wasser an und zerfließt nach einiger Zeit. In kaltem Weingeist löst es sich schwierig, und aus der gesättigten kochenden Lösung krystallisirt es beim Erkalten genau wie das Kalisalz. Es kann ohne Zersetzung nicht geschmolzen werden.

Sulfäthylschwefelsaures Ammoniak.

Beim Sättigen der Sulfäthylschwefelsäure mit Ammoniak bilden sich gewöhnlich einige weisse Flocken, welche in Wasser unlöslich sind, beim Erhitzen sich verkohlen und ohne Rückstand verbrennen. Diese Substanz konnte jedoch nur in so geringer Menge erhalten wer-

den, daß wir keine weiteren Untersuchungen damit vornehmen konnten. Bei Abdampfen der Lösung von sulphäthylschwefelsaurem Ammoniak entweicht Ammoniak, und es entsteht ein saures Salz, welches in breiten Blättern und Tafeln krystallisirt, an der Luft zerfließt und sich leicht in Weingeist löst.

Sulfäthylschwefelsaurer Baryt.

0,365 Grm. des in diesen Annalen, Bd. XXXVII S. 154, beschriebenen krystallisirten Barytsalzes gaben 0,235 Grm. schwefelsauren Baryt $= 0,1542$ oder 42,25 Proc. Baryt. Das krystallisirte Salz besteht daher aus:

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. Sulfäthylschwefelsäure	52,56	52,24
1 - Baryt	42,25	42,74
1 - Wasser	5,19	5,02
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Man vergleiche die früheren Analysen.

Sulfäthylschwefelsaurer Kalk.

Das Kalksalz wird erhalten durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurem Kalk. Es ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten der in der Wärme gesättigten Lösung in farblosen Krystallen, welche ganz denen des Barytsalzes gleichen. Sie enthalten Krystallwasser. Es ist luftbeständig und unterscheidet sich vom Barytsalz bloß durch sein Verhalten zum Weingeist, in welchem es leicht löslich ist.

Sulfäthylschwefelsaure Bittererde.

Dieses Salz ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt aus der heißen Lösung in undeutlichen säulenförmigen Krystallen. In gelinder Wärme verliert es Wasser. Löst sich leicht in Weingeist.

Das Manganoxydul wird erhalten durch Sättigung der Säure mit kohlen-saurem Manganoxydul. Es ist in

Wasser und Weingeist leicht löslich, und krystallisirt aus der heißen gesättigten Lösung in farblosen, säulenförmigen Krystallen. Es gleicht sehr dem Bittererdesalz.

Sulfäthylschwefelsaures Eisenoxydul. Um dieses Salz zu bereiten, wird metallisches Eisen mit einer concentrirten Lösung von Sulfäthylschwefelsäure gekocht, das Eisen löst sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas auf. Das Salz krystallisirt in farblosen säulenförmigen Krystallen. Es ist in Wasser und Weingeist leicht löslich.

Sulfäthylschwefelsaures Zinkoxyd.

Das Zinksalz wird durch Sättigung der Säure mit kohlensaurem Zinkoxyd erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten in dendritisch aneinandergereihten undeutlichen Krystallen. In Weingeist ist es leicht löslich. In feuchter Luft zieht es Feuchtigkeit an und in trockner verwittert es.

1) 2,866 Grm. krystallisirtes Salz verloren bei 120° 0,250 Grm. = 8,72 Proc. Wasser. Bei dem Austrocknen schmilzt das Salz und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse.

2) 2,616 Grm. des bei 120° geschmolzenen Salzes verloren, bis auf 180° erhitzt, 0,408 Grm. = 15,60 Proc. Wasser.

3) 2,866 Grm. krystallisirtes Salz, bis auf 180° erhitzt, verloren 0,658 Grm. = 22,96 Proc. Wasser.

4) 0,492 Grm. des bei 180° in einem Luftstrom geschmolzenen Salzes gaben:

0,278 Kohlensäure = 0,0769 Kohlenstoff

0,218 Wasser = 0,0242 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

15,63 Kohlenstoff

4,92 Wasserstoff.

0,358 des bei 180° getrockneten Salzes gaben:

0,199 Kohlensäure = 0,0550 Kohlenstoff
 0,166 Wasser = 0,0188 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

15,33 Kohlenstoff
 5,25 Wasserstoff.

6) 0,322 desselben Salzes gaben 0,080 = 24,85 Proc. Zinkoxyd.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das krystallisirte Salz 8 Atome Wasser enthält. Beim Erhitzen bis auf 120° verliert es 2 Atome, und auf 180° verliert es noch 3 Atome. Das bei 180° getrocknete Salz enthält demnach noch 3 Atome Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. sulfäthylschwefelsaures Zinkoxyd }	91,28	91,27
6 - Wasser }		
2 - Wasser, Verlust bei 120°	8,72	8,73
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.
1 At. sulfäthylschwefelsaures Zinkoxyd }	84,40	85,64
3 - Wasser }		
3 - Wasser, Verlust des bei 120° getrockneten Salzes bei 180°	15,60	14,36
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.
1 At. sulfäthylschwefelsaures Zinkoxyd }	77,04	78,15
3 - Wasser }		
5 - Wasser, Verlust des krystallisirten Salzes bei 180°	22,96	21,85
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Das bei 180° getrocknete Salz enthält:

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
4 At. Kohlenstoff	15,63	15,33	15,22
16 - Wasserstoff	4,92	5,25	4,96
7 - Sauerstoff			34,79
2 - Schwefel			20,01
1 - Zinkoxyd	24,85		25,02
			<hr/> 100,00.



Sulfäthylschwefelsaures Bleioxyd.

Dieses Salz, auf gleiche Weise wie das Zinksalz dargestellt, ist in Wasser leicht löslich, und krystallisirt beim Erkalten seiner kochenden Lösung in farblosen Blättern und Tafeln. In Weingeist ist es schwierig löslich. In hoher Temperatur schmilzt es, bläht sich auf und giebt flüchtige Producte; im Rückstand bleibt eine große Menge Schwefelblei.

1) 1,775 Grm. krystallisirtes Salz verloren ^{1/2} bei 120° 0,039 Grm. = 2,20 Proc. Wasser.

2) 0,515 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben:

0,223 Kohlensäure = 0,0617 Kohlenstoff

0,122 Wasser = 0,0136 Wasserstoff

In 100 Theilen:

11,98 Kohlenstoff

2,64 Wasserstoff.

3) 0,296 desselben Salzes lieferten 0,207 schwefelsaures Bleioxyd = 0,1523 Grm. = 51,45 Proc. Bleioxyd.

4) 0,545 gaben 0,381 schwefelsaures Bleioxyd = 0,2803 oder 51,43 Proc. Bleioxyd.

5) 0,456 des ausgetrockneten Salzes mit Salpeter und kohlensaurem Kali geschmolzen, gaben 0,523 schwefelsauren Baryt = 0,0722 oder 15,83 Proc. Schwefel.

Nach

Nach diesen Versuchen besteht das krystallisirte Salz aus 2 At. sulphäthylschwefelsaurem Bleioxyd und 3 At. Wasser. Bei 120° entweicht 1 At. Wasser. Was zurückbleibt enthält auf 1 At. Salz 1 At. Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
2 At. sulfäthylschwefelsaures Bleioxyd}	97,80	98,17
2 - Wasser		
1 - Wasser, Verlust bei 120°	2,20	7,83
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

	Gefunden.		Berechnet.
4 At. Kohlenstoff	11,98		11,43
12 - Wasserstoff	2,64		2,79
5 - Sauerstoff	18,10		18,68
2 - Schwefel	15,83		15,02
1 - Bleioxyd	51,45	51,43	52,08
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>



... Sulfäthylschwefelsaures Kupferoxyd...

Das Kupfersalz, welches durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Kupferoxyd erhalten wird, ist in Wasser mit blauer Farbe löslich, und krystallisirt in deutlichen hellblauen, durchsichtigen Krystallen, welche ganz dieselbe Krystallform wie das Barytsalz haben, und in Weingeist löslich sind.

1) 1,795 Grm. krystallisirtes Salz verloren, bis auf 120° erhitzt, 0,185 oder 10,36 Proc. Wasser.

2) 0,494 des bei 120° getrockneten Salzes gaben:

0,264 Kohlensäure = 0,0730 Kohlenstoff...

0,251 Wasser = 0,0279 Wasserstoff...

In 100 Theilen:

14,78 Kohlenstoff

5,65 Wasserstoff

3) 0,491 desselben Salzes gaben :

0,270 Kohlensäure = 0,0747 Kohlenstoff

0,252 Wasser = 0,0280 Wasserstoff.

In 100 Theilen :

15,21 Kohlenstoff

5,70 Wasserstoff.

4) 0,451 Kupfersalz bei 120° getrocknet, gaben 23,28 Proc. Kupferoxyd.

5) 0,277 Salz mit einem Gemenge von Salpeter und kohlen-saurem Kali geschmolzen, gaben 0,398 schwefel-sauren Baryt = 0,0549 oder 19,82 Proc. Schwefel.

Hiernach enthält das krystallisirte Salz 6 At. Wasser. Bei Erhitzen auf 120° entweichen 2 Atome.

	Gefunden.	Berechnet.
1 At. sulfäthylschwefelsaures Kupferoxyd	89,64	90,39
4 - Wasser		
2 - Wasser, Verlust bei 120°		
	10,36	9,61
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

	Gefunden.		Berechnet.
	1.	2.	
4 At. Kohlenstoff	14,78	15,21	14,46
18 - Wasserstoff	5,65	5,70	5,31
8 - Sauerstoff	36,47		37,80
2 - Schwefel	19,82		19,01
1 - Kupferoxyd	23,28		23,42
	<u>100,00</u>		<u>100,00.</u>

Sulfäthylschwefelsaures Silberoxyd.

Das Silbersalz wird durch Sättigen der Säure mit kohlen-saurem Silberoxyd erhalten; es ist in Wasser leicht löslich. Beim Erkalten der heißen gesättigten Lösung gesteht es zu einer Masse von farblosen, blättrigen Krystallen; es löst sich, wie die übrigen Salze, leicht in Weingeist.

1) 0,494 Grm. dieses Salzes gaben:

0,202 Kohlensäure = 0,0559 Kohlenstoff

0,121 Wasser = 0,0134 Wasserstoff.

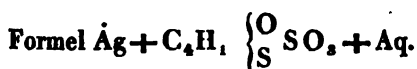
In 100 Theilen:

11,32 Kohlenstoff

2,71 Wasserstoff.

2) 0,245 Salz gaben 0,156 Chlorsilber = 0,1262 oder 51,51 Proc. Silberoxyd. Demnach enthält das krystallisirte Silbersalz 1 At. Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
4 At. Kohlenstoff	11,32	11,45
12 - Wasserstoff	2,71	2,80
5 - Sauerstoff		18,71
2 - Schwefel		15,06
1 - Silberoxyd	51,51	51,98
		<hr/> 100,00.



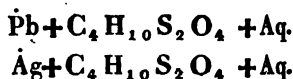
Wird das krystallisirte Salz in einem Kölbchen erhitzt, so schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit und entwickelt Wasser. Erst in höherer Temperatur färbt und zersetzt es sich.

Zusammenstellung der analysirten Salze.

Krystallisirtes Kalisalz	$\text{K} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{Aq.}$
Kalisalz bei 120° getrocknet	$\text{K} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 + \text{Aq.}$
- geschmolzen	$\text{K} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4$
Krystallisirtes Zinksalz	$\text{Zi} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 + 8\text{Aq.}$
Zinksalz bei 120° getrocknet	$\text{Zi} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 + 6\text{Aq.}$
- - 180° -	$\text{Zi} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 + 3\text{Aq.}$
Krystallisirtes Kupfersalz	$\text{Cu} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 + 6\text{Aq.}$
Kupfersalz b. 120° getrocknet	$\text{Cu} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4 + 4\text{Aq.}$
Krystallisirtes Bleisalz	$2(\text{Pb} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_4) + 3\text{Aq.}$

22 *

Bei 120° getrocknet
 Silbersalz krystallisirt



Ueber die Zusammensetzung des Senföls.

1) 0,661 Grm. ätherisches Senföl gaben beim Verbrennen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlen-saurem Baryt 1,468 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,2026 Grm. oder 30,65 Proc. Schwefel.

2) 0,671 Grm. gaben 1,560 schwefelsauren Baryt = 0,2152 = 32,07 Proc. Schwefel.

3) 0,512 gaben 1,212 schwefelsauren Baryt = 0,1672 = 32,66 Proc. Schwefel.

4) 0,336 Grm. gaben:

0,599 Kohlensäure = 0,1656 Kohlenstoff

0,158 Wasser = 0,0175 Wasserstoff.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 49,29

Wasserstoff 5,21.

Wird nun die Stickstoffbestimmung von Dumas und Pelouze angenommen, so ergibt sich folgende Formel:

	Berechnet.	Gefunden.		
8 At. Kohlenstoff	48,81	49,29		
10 - Wasserstoff	4,98	5,21		
2 - Stickstoff	14,12	13,43		
2 - Schwefel	32,09	32,07	32,66	30,65
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>		

Durch Salpetersäure kann der Schwefel nicht vollständig oxydirt werden.

VI. Ueber eine Gesetzmäßigkeit im specifischen Gewichte, welche bei Verbindungen einfacher Körper unter einander nach multiplen Verhältnissen stattfindet; von F. Ammermüller.

Vergleicht man die specifischen Gewichte des Kupfers, des Kupferoxyduls und des Kupferoxyds mit einander, welche respective 8,895, 5,749 und 6,4 sind ¹⁾, so ergibt sich zunächst, was vorauszusehen war, daß das specifische Gewicht durch die Oxydation verringert wird, aber es zeigt sich auch die auffallende Erscheinung, daß bei den beiden Oxydationsstufen diese Verringerung in keinem Verhältniß steht zur Menge des in ihnen enthaltenen Sauerstoffs. So wäre zu erwarten gewesen, daß das Oxyd ein geringeres specifisches Gewicht habe als das Oxydul; gegen alle Erwartung aber verhält es sich gerade umgekehrt.

Das Auffallende dieser Thatsache veranlaßte mich, derselben weiter nachzuforschen. Zu dem Ende stellte ich Vergleichen an, wie viel Gewichtstheile von den zusammensetzenden Körpern auf gleichem Raum in den verschiedenen Verbindungen enthalten seyen. Nach den eben angeführten specifischen Gewichten sind in demselben Raum, welcher Gewichtstheile 8,898 Kupfer enthält, 5,749 Gewichtstheile Kupferoxydul oder 6,4 Gewichtstheile Kupferoxyd. Nun bestehen

100 Kupferoxydul aus	88,782 Kupfer u.	11,218 Sauerstoff
100 Kupferoxyd	- 79,826	- 20,174

Es verhalten sich aber

1) Das erste nach Hatchett, das zweite nach Leroyer und Dumas (bei 4° C. im Vacuo) und das dritte nach Berzelius.

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 88,782 \\ 11,218 \end{array} \right\} = 5,749 : \left\{ \begin{array}{l} 5,103 \\ 0,646 \end{array} \right\}$$

5,749.

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 79,826 \\ 20,174 \end{array} \right\} = 6,4 : \left\{ \begin{array}{l} 5,109 \\ 1,291 \end{array} \right\}$$

6,400.

Mithin sind enthalten in

5,749 Gwthl. Oxydul: 5,103 Kupfer u. 0,646 Sauerstoff
 6,4 - Oxyd: 5,109 - - 1,291 -

d. h. in *gleichem* Raume sind in beiden Oxydationsstufen gleich viel Gwthl. Kupfer enthalten, aber im Oxyd gerade doppelt so viel Gwthl. Sauerstoff als im Oxydul, oder anders gesagt, bei Umwandlung des Kupferoxyduls in Kupferoxyd wird das hinzukommende Atom Sauerstoff vom Oxydul aufgenommen, ohne dafs es sein Volum ändert.

Da nicht zu glauben stand, dafs eine solche Erscheinung blofser Zufall sey, so sah ich nach, ob sie auch bei anderen Verbindungen vorkomme; und wirklich bestätigte sich dies, wie folgende Beispiele zeigen werden.

Beispiel II. Das specifische Gewicht des *Zinnoxyduls* (Sn) ist 6,666 (bei 13°,33 R., Herapath), das des *Zinnoxyds* (Sn) 6,9 (Boullay). In

100 Zinnoxydul sind 88,028 Zinn und 11,972 Sauerstoff
 100 Zinnoxyd - 78,616 - - 21,384 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 88,028 \\ 11,972 \end{array} \right\} = 6,666 : \left\{ \begin{array}{l} 5,868 \\ 0,798 \end{array} \right\}$$

6,666.

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 78,616 \\ 21,384 \end{array} \right\} = 6,9 : \left\{ \begin{array}{l} 5,424 \\ 1,476 \end{array} \right\}$$

6,9.

Auch hier ist also das Oxyd um das weiter hinzugekommene Atom Sauerstoff schwerer als das Oxydul; bei gleichem Raum bleiben auch die Gewichtsmengen des Zinns die nämlichen; die Gewichtsmengen des Sauerstoffs dagegen verhalten sich wie die Mengen der Atome, d. h. wie 1 : 2.

Beispiel III. Das specif. Gewicht des *Bleioxyds* (Pb) ist 8,01 (bei $+4^{\circ}$ C. im Vacuo, nach Leroyer und Dumas), das des braunen *Bleisuperoxyds* (Pb) dagegen 9,19 (Boullay). In

100 Bleioxyd sind 92,829 Blei und 7,171 Sauerstoff
 100 Bleisuperoxyd - 86,618 - - 13,382 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{c} 92,829 \\ 7,171 \end{array} \right\} = 8,01 : \left\{ \begin{array}{c} 7,436 \\ 0,574 \end{array} \right\}$$

8,01.

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{c} 86,618 \\ 13,382 \end{array} \right\} = 9,19 : \left\{ \begin{array}{c} 7,96 \\ 1,23 \end{array} \right\}$$

9,19.

Also auch hier ist das specifische Gewicht des Superoxyds genau um das hinzugekommene Atom Sauerstoff schwerer als das des Oxyds.

Beispiel IV. Das spec. Gewicht des *Quecksilberoxyduls* (Hg) ist 10,69 (bei $13^{\circ} \frac{1}{2}$ R., nach Herapath), das des *Quecksilberoxyds* (Hg) (im Vacuo bei $+4^{\circ}$ C., nach Leroyer und Dumas) = 11,29.

In:

100 Oxydul sind 96,2 Quecksilber u. 3,8 Sauerstoff
 100 Oxyd - 92,678 - - 7,322 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{c} 96,2 \\ 3,8 \end{array} \right\} = 10,69 : \left\{ \begin{array}{c} 10,284 \\ 0,406 \end{array} \right\}$$

10,69.

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 92,678 \\ 7,322 \end{array} \right\} = 11,29 : \left\{ \begin{array}{l} 10,463 \\ 0,827 \end{array} \right\}$$

11,29.

Mithin enthalten auch hier die beiden Oxydationsstufen, bei gleichem Volume, gleich viel Metall.

Beispiel V. Das spec. Gewicht des *Molybdänoxyds* (Mo) ist = 5,666 (Berzelius), das der *Molybdänsäure* (Mo) = 3,49 (Berzelius).

In:

100 Oxyd sind 74,954 Molybdän und 25,046 Sauerstoff

100 Säure - 66,612 - - 33,388

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 74,954 \\ 25,046 \end{array} \right\} = 5,666 : \left\{ \begin{array}{l} 4,247 \\ 1,419 \end{array} \right\}$$

5,666.

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 66,612 \\ 33,388 \end{array} \right\} = 3,49 : \left\{ \begin{array}{l} 2,325 \\ 1,165 \end{array} \right\}$$

3,49.

Dieses Beispiel paßt nur, in sofern man annimmt, das *Molybdänoxyd* bestehe aus 2 At. Metall und 4 At. Sauerstoff. Dann ist nämlich nahezu $4,247 = 2 \times 2,325$, und:

$$\frac{1}{4}(1,419) = 0,355 ; \frac{1}{3}(1,165) = 0,388.$$

Ob wir durch das neue Gesetz schon zu einer solchen Annahme berechtigt seyen, läßt sich wohl noch nicht entscheiden.

Beispiel VI. Das spec. Gewicht des *Wolframoxyds* (W) ist = 12,1109 (bei 0°, Karsten), das der *Wolframsäure* (W) = 7,1396 (bei 0°, Karsten) oder = 6,12 (Berzel.)

In:

100 Oxyd sind 85,54 Wolfram und 14,46 Sauerstoff

100 Säure - 79,773 - - 20,227 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 85,54 \\ 14,46 \end{array} \right\} = 12,1109 : \left\{ \begin{array}{l} 10,3596 \\ 1,7513 \end{array} \right\}$$

12,1109

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 79,773 \\ 20,227 \end{array} \right\} = 7,1396 : \left\{ \begin{array}{l} 5,6955 \\ 1,4441 \end{array} \right\}$$

7,1396

$$= 6,12 : \left\{ \begin{array}{l} 4,882 \\ 1,238 \end{array} \right\}$$

6,12.

Bestände auch das Wolframoxyd aus 2 At. Metall und 4 At. Sauerstoff, so hätte man $\frac{1}{2}(10,3596) = 5,1798$, d. h. zwischen 5,6955 und 4,882, und $\frac{2}{3}(1,7513) = 1,1675$, d. h. zwischen 1,238 und 1,4441.

Beispiel VII. Das spec. Gew. des Antimonoxyds ($\ddot{\text{Sb}}$) ist $= 5,778$ (Boullay), das der *antimonigen Säure* ($\ddot{\text{Sb}}$) $= 6,525$ (Boullay).

In:

100 Oxyd sind 84,317 Antimon und 15,683 Sauerstoff

100 Säure - 80,128 - - 19,872 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 84,317 \\ 15,683 \end{array} \right\} = 5,778 : \left\{ \begin{array}{l} 4,872 \\ 0,906 \end{array} \right\}$$

5,778

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 80,128 \\ 19,872 \end{array} \right\} = 6,525 : \left\{ \begin{array}{l} 5,228 \\ 1,297 \end{array} \right\}$$

6,525.

Hier ist also wieder nahezu in gleichem Volume gleichviel Metall, und daher die Zunahme des spec. Ge-

wichts Folge der Aufnahme eines weiteren Atoms Sauerstoff ohne Volumsänderung.

Beispiel VIII. Das spec. Gewicht der *flüssigen schwefligen Säure* (\ddot{S}) ist $=1,42$ (Faraday), das der *wasserfreien Schwefelsäure* (\ddot{S}) $=1,97$ (bei 20° C., Bussy).

In:

100 schwefl. Säure sind 50,145 Schwefel u. 49,855 Sauerst.

100 Schwefelsäure - 40,139 - - 59,861 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 50,145 \\ 49,855 \end{array} \right\} = 1,42 : \left\{ \begin{array}{l} 0,712 \\ 0,708 \end{array} \right\}$$

1,42

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 40,139 \\ 59,861 \end{array} \right\} = 1,97 : \left\{ \begin{array}{l} 0,79 \\ 1,18 \end{array} \right\}$$

1,97.

Auch hier ist wieder nahe zu $0,712=0,79$ und demgemäß nahezu $\frac{2}{3}(0,708)=1,18$.

Beispiel IX. Das spec. Gewicht des *Platinsulfurets* (Pt) ist $=6,2$ (E. Davy), das des *Platinbisulfurets* (Pt) $=3,5$ (E. Davy).

In:

100 Sulfuret sind 85,98 Platin und 14,02 Schwefel

100 Bisulfuret - 75,41 - - 24,59 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 85,98 \\ 14,02 \end{array} \right\} = 6,2 : \left\{ \begin{array}{l} 5,33 \\ 0,87 \end{array} \right\}$$

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 75,24 \\ 24,59 \end{array} \right\} = 3,5 : \left\{ \begin{array}{l} 2,64 \\ 0,86 \end{array} \right\}$$

Wird vom Platinsulfuret angenommen, es bestehe aus 2 At. Platin und 4 At. Schwefel, so stimmt auch dießs Resultat ganz mit den früheren. Das spec. Gewicht des Sulfurets ist dann genau um das weiter hin-

zugekommene Atom Platin gröfser als das des Bisulfurets, denn es ist nahezu $5,33 = 2 \times 2,64$, während die Gewichtsmenge des Schwefels in gleichem Volume beider Verbindungen, d. h. 0,87 und 0,86 sich gleich bleibt.

Beispiel X. Das spec. Gewicht des *Doppelt-Chlorkohlenstoffs* ($C^2 Cl^2$) ist $= 1,553$ (Wollaston), das des *Dreifach-Chlorkohlenstoffs* ($C^2 Cl^3$) $= 2,0$ (Wollaston).

In:

100 $C^2 Cl^2$ sind 14,73 Kohlenstoff und 85,27 Chlor
 100 $C^2 Cl^3$ - 10,32 - - 89,68 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 14,73 \\ 85,27 \end{array} \right\} = 1,553 : \left\{ \begin{array}{l} 0,229 \\ 1,324 \end{array} \right\}$$

1,553.

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 10,32 \\ 89,68 \end{array} \right\} = 2,0 : \left\{ \begin{array}{l} 0,206 \\ 1,794 \end{array} \right\}$$

2,0.

Auch hier ist wieder nahezu $0,229 = 0,206$ und $1,794 = \frac{2}{3} \times 1,324$.

Fasst man zusammen, was die bisher angeführten Beispiele lehren, so ergibt sich daraus folgendes Gesetz:

Wenn ein Körper *A* sich mit einem Körper *B* in mehreren Verhältnissen verbindet, so daß die Atommenge von *B* in den verschiedenen Verbindungsstufen die gleiche bleibt, während die von *A* wechselt, so ist in den verschiedenen Verbindungsstufen, *in gleichem Raume*, immer die gleiche Menge Gewichtstheile von *B*, während die Menge der Gewichtstheile von *A* wechselt; oder mit andern Worten, die Dichtigkeit, mit der *A* in den Verbindungen enthalten ist, verändert sich im geraden Verhältniß mit der Atommenge von *A* in je einem zusammengesetzten Atom. Sind die Atomenmengen von beiden Körpern wechselnd, so ist auch bei dem Körper

B die Dichtigkeit, mit der er in den verschiedenen Verbindungsstufen enthalten ist, proportional der Menge seiner Atome in einem Atome dieser Verbindungen.

Bei weiterer Ausdehnung dieser Berechnung zeigte sich aber bald, daß dies Gesetz, so allgemein aufgestellt, nicht durchaus gültig sey, sondern Abänderungen erleide, die indess nach Folgendem ebenfalls auf eine Regel zurückzuführen sind.

Beispiel XI. Das specifische Gewicht des *Wassers* (\dot{H}) ist = 1, das des *Wasserstoffsuperoxyds* (\dot{H}) = 1,452 (Thénard).

In:

100 Wasser sind 88,889 Sauerstoff u. 11,111 Wasserstoff
 100 Superoxyd - 94,13 - - 5,87 -

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{c} 94,13 \\ 5,87 \end{array} \right\} = 1,452 : \left\{ \begin{array}{c} 1,367 \\ 0,085 \end{array} \right\}$$

1,452.

Wenn daher ein Raumtheil Wasser 0,889 Gwthl. Sauerstoff und 0,111 Gwthl. Wasserstoff enthält, so enthält dagegen ein gleicher Raumthl. Wasserstoffhyperoxyd 1,367 Sauerstoff und 0,085 Wasserstoff. Hier sind also die Gewichtsmengen des Sauerstoffs auf gleichem Raum nicht gleich geblieben, wie sie sollten, wenn Wasser = \dot{H} und Wasserstoffsuperoxyd = \dot{H} ist, sondern sie haben zugenommen; ferner haben die Gewichtsmengen des Wasserstoffs abgenommen, aber nicht im Verhältniß der Atomenmengen desselben in einem Atome der beiden Verbindungen.

Nimmt man an, das Wasserstoffsuperoxyd bestehe aus 2 At. Wasserstoff und 2 At. Sauerstoff (\dot{H}), so wären die Gewichtsmengen des Wasserstoffs sich nicht gleich geblieben, sondern hätten abgenommen, und die des Sauerstoffs hätten zugenommen, aber nicht im Verhältniß der

Nimmt man an, das *Einfach-Schwefelzinn* sey Sn oder bestehe aus 2 Atomen von jedem seiner Elemente, so müßte dasselbe, nach dem ersten Gesetz auf einem Raumtheil, der, mit Doppelt-Schwefelzinn gefüllt, 4,415 wiegt, enthalten:

$$2 \times 2,854 = 5,708 \text{ Zinn}$$

$$\text{und } \underline{1,561 \text{ Schwefel}}$$

$$\text{also } 7,269 \text{ das spec. Gew.}$$

desselben seyn. Tritt hier dagegen die beim Wasserstoffsuperoxyd gefundene Abänderung ein, so wird, der obigen Annahme zufolge, da die Menge der einfachen Atome in den beiden Sulfureten sich wie 3 : 4 verhält, das Einfach-Schwefelzinn an Dichtigkeit im umgekehrten Verhältniß abnehmen, und bestehen aus:

$$\frac{3}{4} \times 2 \times 2,854 = 4,281 \text{ Zinn}$$

$$\frac{3}{4} \times 1,561 = 1,171 \text{ Schwefel}$$

$$\text{mithin } \underline{5,452}$$

das specifische Gewicht desselben seyn, was, wie man sieht, ziemlich genau mit dem von Boullay beobachteten 5,267 übereinstimmt.

Alles verhält sich also hier wie beim Wasserstoffhyperoxyd.

Beispiel XIII. Das spec. Gewicht des *Quecksilberchlorids* (Hg Cl) ist = 5,42 (Boullay), das des *Quecksilberchlorürs* (Hg Cl) = 7,14 (Boullay).

In:

100 Chlorid sind 74,091 Quecksilber und 25,909 Chlor

100 Chlorür - 85,117 - - - 14,883 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 74,091 \\ 25,909 \end{array} \right\} = 5,42 : \left\{ \begin{array}{l} 4,016 \\ 1,404 \end{array} \right\}$$

$$5,420$$

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 85,117 \\ 14,883 \end{array} \right\} = 7,14 : \left\{ \begin{array}{l} 6,077 \\ 1,063 \end{array} \right\}$$

7,14.

Das Quecksilberchlorür, als bestehend aus 2 At. Quecksilber und 2 Chlor, als HgCl angenommen, müßte, wenn es auf dieselbe Weise gebildet wäre, enthalten:

$$\frac{2}{4} \times 2 \times 4,016 = 6,024 \text{ Quecksilber}$$

$$\frac{2}{4} \times 1,404 = 1,053 \text{ Chlor}$$

also 7,077

zum spec. Gewicht haben, was auch sehr nahe mit Boullay's Wägung übereinstimmt.

Beispiel XIV. Das spec. Gewicht des *Quecksilberbromids* (HgBr) ist = 5,9202 (bei 0°, Karsten), das des *Quecksilberbromürs* (HgBr) = 7,307 (bei 0°, Karsten).

In:

100 Bromid sind 56,41 Quecksilber und 43,59 Brom

100 Bromür - 72,13 - - 27,87 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 56,41 \\ 43,59 \end{array} \right\} = 5,9202 : \left\{ \begin{array}{l} 3,3396 \\ 2,5806 \end{array} \right\}$$

5,9202

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 72,13 \\ 27,87 \end{array} \right\} = 7,307 : \left\{ \begin{array}{l} 5,270 \\ 2,037 \end{array} \right\}$$

7,307.

Das Bromür, als bestehend aus 2 At. von jedem Element angenommen (HgBr), müßte, auf gleiche Weise gebildet, enthalten:

$$\frac{2}{4} \times 2 \times 3,3396 = 5,0094 \text{ Quecksilber}$$

$$\frac{2}{4} \times 2,5806 = 1,9355 \text{ Brom}$$

also 6,9449

zum spec. Gewicht haben, was auch sehr nahe mit der Erfahrung stimmt.

Beispiel XV. Das spec. Gewicht des *Schwefelchlorids* (S Cl^2) ist $=1,68$ (Dumas), das des *Schwefelchlorürs* (S Cl) $=1,7$ (Berthollet und Bucholz).

In:

100 Chlorid sind 68,75 Chlor und 31,25 Schwefel

100 Chlorür - 52,39 - - 47,61 -

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 68,75 \\ 31,25 \end{array} \right\} = 1,68 : \left\{ \begin{array}{l} 1,155 \\ 0,525 \end{array} \right\}$$

1,68

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 52,39 \\ 47,61 \end{array} \right\} = 1,7 : \left\{ \begin{array}{l} 0,891 \\ 0,809 \end{array} \right\}$$

1,7.

Nimmt man an, das *Chlorür* bestehe aus einem Doppelatome von jedem Element, sey $\text{S}^2 \text{Cl}^2$, so müßte es analogerweise enthalten:

$$\frac{3}{4} \times 2 \times 0,525 = 0,787 \text{ Schwefel}$$

$$\frac{3}{4} \times 1,155 = 0,866 \text{ Chlor}$$

also 1,653

zum spec. Gewicht haben, was auch nahe mit der Wägung übereinstimmt.

Beispiel XVI. Das spec. Gewicht des *unterarsenigen Sulfids* (As) ist $=3,544$ (bei 0° , Karsten), das des *arsenigen Sulfids* (As) $=3,459$ (bei 0° , Karsten).

In:

100 As sind 70,03 Arsenik und 29,97 Schwefel

100 As - 60,90 - - 39,10

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 70,03 \\ 29,97 \end{array} \right\} = 3,544 : \left\{ \begin{array}{l} 2,482 \\ 1,062 \end{array} \right\}$$

3,544

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 60,90 \\ 39,10 \end{array} \right\} = 3,459 : \left\{ \begin{array}{l} 2,107 \\ 1,352 \end{array} \right\}$$

$$3,459.$$

Das *arsenige Sulfid* (As^{III}) müßte daher analoger bestehen aus:

$$\frac{4}{3} \times 2,482 = 1,985 \text{ Arsenik}$$

$$\frac{2}{3} \times \frac{4}{3} \times 1,62 = 1,274$$

$$\text{also } 3,259$$

zum spec. Gewicht haben, was, in Erwägung der möglichen Fehler bei den Wägungen, nahe genug mit der Erfahrung übereinstimmt.

Beispiel XVII. Das spec. Gewicht des *Manganoxyduls* ist $= 4,726$ (bei $13^{\circ} \frac{1}{3}$ R. Herapath), das des *Manganoxyds* $= 4,328$ (Gehlen), und das des *Manganhyperoxyds* $= 3,69$ bis $3,76$ (Gehlen).

In:

100 Oxydul	sind	77,57	Mangan	und	22,43	Sauerstoff
100	-	69,75	-	-	30,25	-
100 Hyperoxyd	-	63,36	-	-	36,64	-

Aber:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 77,57 \\ 22,43 \end{array} \right\} = 4,726 : \left\{ \begin{array}{l} 3,666 \\ 1,060 \end{array} \right\}$$

$$4,726$$

ferner:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 69,75 \\ 30,25 \end{array} \right\} = 4,328 : \left\{ \begin{array}{l} 3,019 \\ 1,309 \end{array} \right\}$$

$$4,328$$

und:

$$100 : \left\{ \begin{array}{l} 63,36 \\ 36,64 \end{array} \right\} = 3,69 : \left\{ \begin{array}{l} 2,34 \\ 1,35 \end{array} \right\}$$

$$3,69$$

$$= 3,76 : \left\{ \begin{array}{l} 2,38 \\ 1,38 \end{array} \right\}$$

$$3,76.$$

Das *Manganoxyd* ($\ddot{\text{Mn}}$) müßte also, wenn Manganoxydul $\ddot{\text{Mn}}$ ist, analoger Weise bestehen aus:

$$\frac{4}{3} \times 3,667 = 2,932 \text{ Mangan}$$

$$\frac{3}{2} \times \frac{4}{3} \times 1,060 = 1,272 \text{ Sauerstoff}$$

$$\text{also } 4,204$$

zum spec. Gewicht haben, was auch nahe mit der Erfahrung übereinstimmt.

Eben so müßte das *Manganhyperoxyd*, wenn es als $\ddot{\text{Mn}}$ angesehen wird, bestehen aus:

$$\frac{4}{3} \times 3,666 = 2,444 \text{ Mangan}$$

$$2 \times \frac{4}{3} \times 1,060 = 1,413 \text{ Sauerstoff}$$

$$\text{also } 3,857$$

zum spec. Gewicht haben, was ebenfalls nahe der Erfahrung entspricht.

Hier stimmen also nicht nur zwei, sondern gar drei verschiedene Verbindungen zweier Körper mit dem aufgestellten Gesetz überein.

Aus dem Bisherigen ergeben sich im Ganzen nachstehende Resultate:

1) Wenn zwei Körper sich nach multiplen Verhältnissen mit einander verbinden, und in diesen Verbindungen die Condensation die gleiche bleibt, so steht die Menge der Gewichtstheile in *gleichem Raume*, d. h. also die Dichtigkeit, mit der jeder dieser Körper in der Verbindung enthalten ist, in geradem Verhältniß zur Menge der Atome desselben in einem zusammengesetzten Atome.

2) Wenn dagegen die Condensation in den verschiedenen Verbindungen zweier Körper mit einander nicht gleich bleibt, sondern sich ändert, so geschieht dieß immer so, daß ihre Zu- oder Abnahme im umgekehrten Verhältniß mit der Zu- oder Abnahme der Menge einfacher Atome im zusammengesetzten Atome geschieht, so jedoch, daß dabei zugleich das erste Gesetz gültig bleibt.

Hat man z. B. m Atome A mit n Atomen B , also $m+n$ einfache Atome in je einem zusammengesetzten, und eine Condensation $=d$, so wird diese, wenn die Condensation beim Hinzukommen von ferneren p Atomen von A , also in einer Verbindung von $m+p$ Atomen A und n Atomen B nicht die gleiche bleibt, sich im umgekehrten Verhältniß mit der Zunahme der einfachen Atome im zusammengesetzten verändern. Da sich bei diesen beiden Verbindungen die Mengen der einfachen Atome in einem zusammengesetzten Atome verhalten wie $m+n : m+n+p$, so folgt, daß, wenn wir die Condensation in der zweiten Verbindung mit d' bezeichnen, sich verhalten werde:

$$d : d' = m+n+p : m+n$$

also:

$$d' = \frac{m+n}{m+n+p} \cdot d.$$

Da aber, nach dem ersten Gesetz, die Dichtigkeit (Gewichtsmenge im gleichen Raum) von A in der zweiten Verbindung zugleich das $\frac{m+p}{m}$ von der in der ersten seyn muß, so ist sie also für A , wenn die Dichtigkeit von A in der ersten Verbindung $=\delta$ ist, in der zweiten:

$$\frac{m+p}{m} \cdot \frac{m+n}{m+n+p} \cdot \delta.$$

Bei so vielen zutreffenden Beispielen möchte an der Richtigkeit dieses Gesetzes wohl nicht zu zweifeln seyn. Bestätigt sich dessen Wahrheit durch weitere Wägungen und Rechnungen, so ist dadurch ein Mittel gewonnen, um bei starren und flüssigen Körpern aus dem specifischen Gewicht auf die Atomenmenge der einzelnen Bestandtheile einer solchen Verbindung zu schließen. So wird durch die Beispiele No. 10, 11, 13, 14, 15, 16 die Annahme von Doppelatomen für Wasserstoff, Chlor, Brom, Arsenik bestätigt. Dann aber sehen wir

an den Beispielen No. 1, 4, 9, 11, 12, 13, 14, 15, daß die seither sogenannten *Einfach*-Chlorschwefel ($\overset{1}{\text{Cl}}$), *Einfach*-Chlorquecksilber (Hg Cl), *Einfach*-Schwefelzinn ($\overset{1}{\text{Sn}}$), u. s. w., eigentlich $\frac{2}{2}$ Chlorschwefel ($\overset{2}{\text{Cl}}$), $\frac{2}{2}$ Chlorquecksilber (Hg Cl), $\frac{2}{2}$ Schwefelzinn ($\overset{2}{\text{Sn}}$) u. s. w. sind, und also wahrscheinlich so benannt und bezeichnet werden müssen.

Vor Allem ist es übrigens jetzt wünschenswerth, daß von Mehreren vergleichende Untersuchungen über das specifische Gewicht chemisch-reiner Körper angestellt werden, damit es möglich werde einige Sicherheit über das specifische Gewicht der Körper zu bekommen, und das vorgelegte Gesetz und die daraus zu ziehenden Folgerungen zur Evidenz zu erheben.

Solche Untersuchungen könnten dann wohl auch dazu dienen, über diejenigen Verhältnisse des specifischen Gewichtes ein Licht zu verbreiten, über welche auch das hier entwickelte Gesetz keinen Aufschluß giebt. So wäre es namentlich von Interesse, den Grund kennen zu lernen, warum bei dem Uebergang einer Verbindung zweier Körper in eine andere, z. B. einer Oxydationsstufe in eine höhere, das eine Mal die Condensation die gleiche bleibt, in anderen Fällen dagegen sich verändert im umgekehrten Verhältniß der Atomenmenge. Sodann erhalten wir durch das neue Gesetz bloß Aufschluß über die Dichtigkeitsverhältnisse unter mehrerlei Verbindungen zweier Körper, dagegen bleibt noch im Dunkeln, durch welche Ursachen die Dichtigkeit eines Körpers überhaupt bei seinen Verbindungen mit mehrerlei anderen bestimmt und bedingt wird.

Zusatz. Nicht überflüssig ist es wohl, hier zu bemerken, daß man das von dem Hrn. Verfasser aufgestellte Gesetz noch auf eine andere Weise ausdrücken kann, die zugleich den Grad der Uebereinstimmung desselben mit der Erfahrung leicht übersehen läßt. Das Gesetz würde dann so lauten: *Die specifischen Gewichte der Verbindungen eines Radicals mit einem elektronegativen Körper*

verhalten sich zu einander wie die Atomgewichte derselben, entweder geradezu oder nach Multiplication mit gewissen einfachen Brüchen. Folgende Tafel wird diesen Satz erläutern:

	Spec. Gewichte beobachtet.	Spec. Gewicht der höheren Stufe berechnet.
Cu : Cu	5,749 : 6,4	6,394
Sn : Sn	6,666 : 6,9	7,457
Pb : Pb	8,01 : 9,19	8,586
Hg : Hg	10,69 : 11,29	11,10
Mo : Mo	5,666 : 3,49	6,376 = $2 \times 3,188$
W : W	12,111 : 6,61	12,987 = $2 \times 6,493$
Sb : Sb	5,778 : 6,525	6,08
S : S	1,42 : 1,97	1,774
Pt : Pt	6,2 : 3,5	7,069 = $2 \times 3,534$
CCl ³ : CCl ³	1,553 : 2,0	1,760
H : H	1,00 : 1,452	1,889 = $\frac{1}{2} \times 1,417$
Sn : Sn	5,267 : 4,415	6,398 = $\frac{2}{3} \times 4,265$
HgCl : HgCl ²	7,14 : 5,42	8,203 = $\frac{2}{3} \times 5,469$
HgBr : HgBr ²	7,307 : 5,920	9,344 = $\frac{2}{3} \times 6,230$
SCl : SCl ²	1,7 : 1,68	2,590 = $\frac{2}{3} \times 1,627$
As : As	3,544 : 3,459	4,075 = $\frac{5}{4} \times 3,260$
Mn : Mn	4,726 : 4,328	5,256 = $\frac{5}{4} \times 4,205$
Mn : Mn	4,726 : 3,72	5,786 = $\frac{5}{4} \times 3,857$

Die letzte Spalte enthält das specifische Gewicht der höheren Verbindung, berechnet aus den Atomgewichten der beiden, in der ersten Spalte angezeigten Verbindungen und dem beobachteten specifischen Gewicht der niederen Verbindung. Da das letztere im Allgemeinen als mit Fehlern behaftet angesehen werden muß, so bringt schon dieser Umstand nothwendig für das specifische Gewicht der höheren Stufe eine Abweichung des berechneten Resultats von dem beobachteten zu Wege, selbst wenn dieses, was jedoch auch nicht anzunehmen ist, fehlerfrei seyn sollte.

Dennoch ist die Uebereinstimmung in den meisten Fällen von der Art, daß man das aufgestellte Gesetz wenigstens als eine Annäherung betrachten kann. Strenger kann es jedoch nicht seyn, weil

die specifischen Gewichte mit der Temperatur veränderlich sind, die Atomgewichte aber nicht von ihr abhängen.

Wie man übrigens sieht, stimmen die berechneten Resultate in sieben Fällen nahezu direct mit der Erfahrung, in drei Fällen müssen sie zur Hälfte genommen werden, und in den acht letzten Fällen hat man sie mit den Brüchen zu multipliciren, die aus der Division der Atomenmenge in der niederen Verbindung durch die in der höheren entspringen. P.

VII. *Künstliches Rothkupfererz.*

Auf dem zu Anfange des Jahres 1838 auf der Antons-
hütte gefallenen Kupfersteine von der separaten Ver-
schmelzung von armen Kupfererzen bemerkte man, nach
dem Verrösten desselben, auf der Oberfläche derbe Par-
thien in geringer Menge, welche ein von der Hauptmasse
verschiedenes Aeufere zeigten. Sie besaßen nämlich
eine dunkelrothe, in's Bleigraue geneigte Farbe, flach-
muschligen Bruch, unvollkommenen Metallglanz, waren
undurchsichtig, spröde und gaben ein bräunlichrothes
Strichpulver. Die chemische Untersuchung zeigte, daß
diese Parthien aus *rothem Kupferoxydul* bestanden und
nur Spuren von Schwefel enthielten, demnach in ihren
äusseren und chemischen Eigenschaften mit derbem Roth-
kupfererze identisch waren. Das Vorkommen dieser Ver-
bindung ist um so interessanter, als ich das rothe Ku-
pferoxydul unter Hüttenproducten nur in den letzten
Schlacken vom Kupfergaarmachen als zarte, cochenillro-
the, demantglänzende Blättchen, dagegen noch niemals
in derben Massen, ähnlich dem derben Rothkupfererze,
zu beobachten Gelegenheit hatte. (Mittheilung von Hrn.
Prof. Kersten in Freiberg.)

VIII. *Ueber Eläolith und Nephelin;*
von Th. Scheerer.

Im XXXXVI Bande, S. 291, dieser Annalen machte ich eine Mittheilung über einen Eläolith, welcher sich in der Gegend von Brevig in Norwegen findet. Aus den Resultaten der mit demselben angestellten Analysen glaubte ich berechtigt zu seyn eine neue Formel für den Eläolith aufstellen zu können, welche besser als die alte mit seiner Zusammensetzung im Einklange war. Mir standen damals keine Eläolithe anderer Fundorte zu Gebote, um auch an diesen die Wahrheit meiner Behauptung zu prüfen, und ich mußte daher weitere Untersuchungen einstweilen einstellen. Später habe ich jedoch diese Arbeiten wieder aufgenommen und zum Theil noch in Norwegen, zum Theil in Berlin in dem Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose unter gefälliger Mitwirkung von Hrn. Francis eine neue Reihe Analysen von Eläolithen und Nephelinen angestellt. Die Resultate, welche ich hierbei erhielt, so wie einige andere Beobachtungen über diese Mineralien sind es, welche ich in diesem Aufsätze mittheilen will. Zugleich werde ich zur Vergleichung auch diejenigen Analysen anführen, die früher durch andere Chemiker von diesen Mineralien gemacht worden sind.

I. Analysen verschiedener Eläolithe.

1) Brauner Eläolith von Brevig in Norwegen.

Eine vollständigere Charakteristik findet sich in der oben erwähnten Abhandlung. Drei mit diesem Minerale angestellte Analysen ergaben:

	1.	2.	3.
Kieselerde	44,59	44,48	44,30
Thonerde	32,14	32,03	31,60
Eisenoxyd	0,86	1,30	1,16
Kalkerde	0,28	0,24	0,32
Natron	15,67	15,76	} 20,45
Kali	5,10	5,24	
Wasser	2,05	2,06	
	<hr/> 100,69	<hr/> 101,11	<hr/> 99,93.

Das spec. Gewicht dieses Eläoliths ist 2,617. Derselbe kommt in mehr oder weniger grossen Parthien in einem schneeweissen, körnigen Albite eingesprengt vor, und ist in der Regel so sehr von diesem durchdrungen, dafs es schwer hält ganz reine Stücke zur Analyse zu bekommen. Bei der Auflösung der erhaltenen Kieselerde in kohlensaurem Natron bleibt daher stets etwas Albitpulver zurück. Da diefs Mineral jedoch so gut wie völlig unlöslich in Säuren ist, glaube ich nicht, dafs es erheblich auf das Resultat der Analyse eingewirkt hat.

2) Grüner Eläolith von Fredriksvärn in Norwegen.

Diese so wie die folgende Eläolithart findet sich in dem bekannten zirkonführenden Syenite von Fredriksvärn eingewachsen. Ihr spec. Gewicht bestimmte ich zu 2,61. Klaproth ist der erste, welcher eine Analyse damit angestellt hat. Das Ergebnifs derselben war ¹⁾:

Kieselerde	46,50
Thonerde	30,25
Eisenoxyd	1,00
Kalkerde	0,75
Kali	18,00
Wasser	2,00
	<hr/> 98,50.

1) S. Klaproth's Beiträge z. chem. Kenntn. d. Mineralkörper, Bd. V S. 176.

Nach Klaproth war es Prof. C. G. Gmelin, welcher den grünen Eläolith analysirt hat, und denselben zusammengesetzt fand aus ¹⁾):

Kieselerde	44,19
Thonerde	34,42
Eisenoxyd	0,65
Kalkerde	0,52
Natron	16,88
Kali	4,73
Talk und Mangan	0,69
Wasser	0,60
	<hr/> 102,68.

Die Resultate zweier von mir unternommenen Analysen waren die folgenden:

	4.	5.
Kieselerde	45,31	45,15
Thonerde	32,63	32,70
Eisenoxyd	0,45	0,67
Kalkerde	0,33	0,34
Natron	15,95	15,48
Kali	5,45	5,88
Wasser	0,60	0,63
	<hr/> 100,72	<hr/> 100,85.

Zwischen diesen Analysen und der von Klaproth findet keine genügende Uebereinstimmung statt. Wahrscheinlich ist Klaproth's Kieselerde noch thonerdehaltig gewesen, oder der von ihm analysirte Eläolith hielt fremde, durch Säure unaufschliessbare Bestandtheile beigemengt, welche die Menge der Kieselerde vergrößern mußten, da dieselbe nicht auf ihre Reinheit geprüft wurde. Als noch unzuverlässiger stellt sich diese Analyse heraus, wenn man bedenkt, daß der Eläolith nicht bloß Kali, sondern Kali und Natron zugleich enthält. Von

1) Schweigger's Jahrbuch der Physik und Chemie, Bd. VI S. 82.

100 Grm. angewendeten Eläolithpulvers erhielt Klaproth 27,5 Grm. Chlor-Alkalimetall, welches er für reines Chlorkalium nahm und daraus 18 Proc. Kali berechnete. Berücksichtigt man aber, daß es aus beiden Chlormetallen in einem bestimmten Verhältnisse bestand, so erhält man nur etwa 11 Proc. Natron und 4 Proc. Kali, woraus sich also im Ganzen ein Verlust von 4,5 Proc. für die Analyse ergibt.

Zwischen C. G. Gmelin's Analysen und den meinigen herrscht eine genüendere Uebereinstimmung; nur möchte die Kieselerde in der ersteren etwas höher anzugeben seyn, da die kleinen Mengen derselben, welche stets den übrigen Bestandtheilen folgen, nicht abgeschieden und zur Hauptmenge hinzugefügt wurden. Dadurch, daß Hr. Gmelin die Kieselerde nicht wieder in kohlensaurem Natron auflöste, ist wohl kaum eine Ungenauigkeit entstanden; denn bei Anwendung von guten Stücken dieses Eläolithes findet man die Kieselsäure stets frei von allen fremden Einmengungen. Auch im Alkaligehalte weicht die Analyse von Gmelin etwas von der meinigen ab. Diefs rührt wohl unstreitig daher, daß der genannte Chemiker sich einer unvollkommneren als jetzt gebräuchlichen Methode zur Bestimmung von Kali und Natron bediente. Die *Summen* der Chlormetalle stimmen dagegen sehr vollkommen mit einander überein; Gmelin erhielt 39,1 Proc. und ich sehr nahe 39,0 Proc. von denselben. Es beweist diefs, daß also nur die relative Mengen von Kali und Natron bei Gmelin's Analyse etwas ungenau bestimmt wurden.

3) Brauner Eläolith von ebendaher.

Diese Abart ist, meines Wissens nach, bis jetzt noch nicht analysirt worden, indem man sie stets als eine nur durch die Farbe verschiedene Modification des ersteren Minerals betrachtete. Durch die folgenden Analysen

wird dies auch vollkommen bestätigt. Die Analyse 6 verdanke ich der gütigen Hülfe des Hrn. Francis.

	6.	7.
Kieselerde	45,51	45,55
Thonerde	} 33,53	32,00
Eisenoxyd		1,41
Kalkerde	0,81	Spur
Natron	15,86	16,09
Kali	4,50	5,02
Wasser		0,78
	<hr/> 100,21	<hr/> 100,85.

Das spec. Gewicht des braunen Eläolithes wurde =2,61 gefunden.

4) Weißer Eläolith vom Ilmengebirge in Sibirien.

Hr. Prof. G. Rose hat eine Beschreibung von dem Vorkommen dieses Minerals geliefert ¹⁾. Das Ilmengebirge besteht größtentheils aus einer Gebirgsart, welche weißen Feldspath, schwarzen einaxigen Glimmer und Nephelin als Gemengtheile enthält, und die auf diese Weise, noch mehr aber durch die darin vorkommenden Mineralien, wie Zirkon, Pyrochlor u. s. w., viel Aehnlichkeit mit dem zirkonführenden Syenite von Fredriksvärn erhält. Sie ist gleichsam als ein Granit zu betrachten, in welchem der Quarz durch Eläolith ersetzt ist. Wegen ihrer offenbaren Eigenthümlichkeit, und da dieselbe in bedeutender Verbreitung vorkommt, hat G. Rose dafür den Namen Miascit (von dem in der Gegend ihres Vorkommens befindlichem Flusse Mias) vorgeschlagen. Das spec. Gew. des weißen Eläolithes fand ich =2,60.

Von diesem Minerale sind vor Kurzem von Hrn. Bromeis zwei Analysen bekannt gemacht worden, welche folgende Resultate gaben ²⁾:

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXXVII S. 377.

2) Ebendasselbst, Bd. XXXXVIII S. 577.

Kieselerde	42,51	42,33
Thonerde	33,73	34,39
Eisenoxyd	Spur	Spur
Kalkerde	0,20	0,47
Natron	14,01	16,26
Kali	6,91	5,95
Talkerde	0,77	0,45
Wasser	0,92	0,92
	<hr/> 99,05	<hr/> 100,77.

Hr. Francis und ich haben hierauf dieses Mineral ebenfalls untersucht. Das Resultat 8 ist das, welches Hr. Francis, und das Resultat 9 das, welches ich bei meiner Untersuchung erhielt:

	8.	9.
Kieselerde	44,30	44,07
Thonerde	33,25	33,12
Eisenoxyd	0,82	0,57
Kalkerde	0,32	0,26
Natron	16,02	15,70
Kali	5,82	5,69
Talkerde	0,07	Spur
Wasser		0,90
	<hr/> 100,60	<hr/> 100,31.

Die Resultate dieser beiden letzt angeführten Analysen weichen, besonders im Kieselgehalte, von denen des Hrn. Bromeis ab. Ich werde später hierauf zurückkommen.

5) Nephelin vom Monte Somma.

Dieses Mineral hat ein von den bisher beschriebenen Eläolithen sehr verschiedenes Vorkommen, und findet sich nicht derb, sondern nur krystallisirt in sechsseitigen Säulen mit basischer Endfläche und mit Abstumpfung der Gipfelkanten durch zwei hexagonale Pyrami-

den. Er sitzt in Drusenhöhlen des Dolomits, begleitet von Granat, Vesuvian, Anorthit, glasigem Feldspath u. s. w. Alle diese Mineralien gewähren vollkommen den Anblick, als wären sie in die Spalten und Klüfte des Dolomites hineinsublimirt. Das spec. Gewicht des Nephelins fand ich zu 2,56. Derselbe ist früher von Arfvedson analysirt worden, welcher dessen Zusammensetzung folgendermaßen fand ¹⁾:

Kieselerde	44,11
Thonerde (mit etwas Eisen und Mangan)	33,73
Natron	20,46
Wasser	0,62
	<hr/> 98,92.

Da es sehr schwierig ist die Nephelinkrystalle rein aus dem Muttergestein herauszubereiten, ohne daß man Stücke ähnlich aussehender Fossilien mit in die Analyse bekommt, so wendete ich die Vorsicht an, daß ich zu jeder Analyse eine besondere Menge von Nephelinstücken nahm, nicht aber die sämtlichen Stücke erst fein rieb und von diesen zu den einzelnen Analysen anwendete. Wurde nun durch Einmischung eines fremden Minerals ein Einfluß auf die Analyse ausgeübt, so mußte dieser wenigstens bei den verschiedenen Analysen verschieden seyn, also abweichende Resultate bewirken. Die Ergebnisse zweier Untersuchungen waren nun:

	10.	11.
Kieselerde	44,03	44,29
Thonerde	33,28	33,04
Eisenoxyd	0,65	0,39
Kalkerde	1,77	1,82
Natron	15,44	14,93
Kali	4,94	4,72
Wasser	0,21	0,21
	<hr/> 100,32	<hr/> 99,40.

1) Kongl. Akad. Vet. Afhandl. År 1821, p. 152.

Der Wassergehalt wurde aus Mangel an Material nur aus einem Versuch bestimmt. Bei beiden Analysen war es, trotz der großen Sorgfalt, welche beim Aussuchen der Krystallstücke angewendet wurde, dennoch nicht zu verhindern gewesen, daß eine Quantität fremden Minerals, welches durch Salzsäure nicht zersetzt wurde, mit in die Analyse kam. Bei der ersten Analyse betrug diese Einmischung etwa 3 Proc., bei der zweiten etwa 5 Proc. Da hierdurch, trotz der guten Uebereinstimmung der Resultate, dennoch Zweifel wegen ihrer völligen Richtigkeit entstehen können, so analysirte ich noch eine dritte Menge von Nephelin. Durch die für wissenschaftliche Zwecke stets so aufopfernde Güte des Hr. Prof. G. Rose erhielt ich von demselben hierzu eine sehr schöne Krystalldruse, welche gänzlich ohne Begleitung fremder Mineralien, außer einer leicht davon zu trennenden Parthie Vesuvian, im reinen Dolomite saß. Ich erhielt hierbei folgende Mengen der Bestandtheile:

	12.
Kieselerde	44,04
Thonerde	34,06
Eisenoxyd	0,44
Kalkerde	2,01
Natron	15,91
Kali	4,52
Wasser	0,21
Talkerde	Spur
	<hr/>
	101,19.

Die Kieselerde zeigte sich bei der Auflösung in kohlensaurem Natron so rein, daß sie nur 0,004 Grm. unlösliche Bestandtheile hinterließ. Der Wassergehalt wurde nach der ersten Bestimmung angenommen. Die Uebereinstimmung dieser beiden Analysen mit den beiden vorigen setzt es wohl außer allen Zweifel, daß die fremden Mineralien, welche in den beiden ersten zugegen

waren, durchaus keinen erheblichen Einfluß auf die Resultate ausübten. Der Thonerdegehalt der Analyse 12 scheint jedoch durch irgend ein Versehen zu hoch angegeben, da er gegen 1 Proc. höher als in den Analysen 10 und 11 ist, und da die Analyse 1 Proc. Ueberschuß giebt. Wie dem aber auch seyn mag, so geht aus diesen Untersuchungen mit Gewißheit hervor: 1) daß in dem Nephelin eine größere Menge Kalk als im Eläolithen enthalten sey, 2) daß aber sowohl Natron als Kali darin vorkommen. In diesen beiden Punkten weichen meine Analysen gänzlich von der Arfvedson's ab. Dieser Chemiker giebt zwar in seiner gedachten Abhandlung an, daß er einen Kalkgehalt gefunden habe; allein derselbe sey zu klein für eine nähere Bestimmung gewesen. Es mag also wohl seyn, daß nicht alle Nepheline diesen gegen 2 Proc. betragenden Kalkgehalt haben, wenn nicht der Grund, daß Arfvedson keine beträchtliche Menge Kalk fand, in seinem angewendeten Verfahren zu suchen ist. Er setzte nämlich nicht sogleich oxalsaures Ammoniak zu der von der Thonerde abfiltrirten ammoniakalischen Flüssigkeit, sondern dieselbe wurde erst mit Salzsäure neutralisirt. Der Neutralisationspunkt konnte hierbei leicht überschritten werden, und in der sauren Flüssigkeit etwas oxalsaurer Kalk aufgelöst bleiben. Daß Arfvedson kein Kali erhielt, rührt daher, weil er sich zu dessen Auffindung eines ungleich unvollkommeneren Reagenzes bediente als das Chlorplatin, nämlich der Weinsteinsäure.

6) Weißer Eläolith vom Katzenbuckel im Odenwalde.

Diese Varietät findet sich in einzelnen Krystallen in dem Nephelinfels eingewachsen, welcher die Sandsteinschichten des Katzenbuckels durchbricht. Hr. Prof. L. Gmelin hat eine Analyse davon in einer gemeinschaftlich von ihm und dem Hrn. Prof. v. Leonhardt

erschienenen Abhandlung ¹⁾ mitgetheilt, welche ich hier anführen will. Sie ergab:

Kieselerde	43,36
Thonerde	33,49
Eisenoxyd (mit etwas Mangan)	1,50
Kalkerde	0,90
Natron	13,36
Kali	7,13
Wasser	1,39
	<hr/>
	101,13.

Auch von dieser Eläolithart analysirte ich eine Quantität. Es war jedoch unmöglich, trotz eines sehr mühsamen Aussuchens, ganz reine Krystallstücke zu erhalten, indem die Krystalle selbst in ihrem Inneren feine Theile der Gebirgsart einschliessen. Gerade ihr Kern ist meist am unreinsten, und zeigt oft eine völlig sechs- oder vierseitige Trübung, welche von einer durchsichtigeren Einfassung umgeben ist. Ich fand diese Eläolithart zusammengesetzt aus:

	13.
Kieselerde	43,70
Thonerde	32,31
Eisenoxyd	1,07
Kalkerde	0,84
Natron	15,83
Kali	5,60
Wasser	1,39
	<hr/>
	100,74.

Der Wassergehalt ist hierbei so angenommen, wie ihn Hr. Prof. Gmelin bestimmt hat, da mir zu einer sicheren Ermittlung eine hinreichende Quantität des Materials fehlte. Die durch Salzsäure abgeschiedene Kiesel-

1) Nephelin im Dolorit am Katzenbuckel. Heidelberg 1822.

selerde hatte ungefähr 25 Proc. in kohlensaurem Natron unlöslichen Rückstand hinterlassen, welcher offenbar aus feinen Partikeln der Gebirgsart bestand. Eine erhebliche Verschiedenheit zwischen der Analyse von L. Gmelin und der meinigen besteht wohl nur darin, daß die relativen Mengen von Kali und Natron von einander abweichen. Der Grund hiervon ist ohne Zweifel in dem Verfahren zu suchen, welches Hr. Prof. Gmelin zur Bestimmung dieser beiden Alkalien anwendete. Er wog nämlich die geglühten Chlormetalle, bestimmte dann durch Silbersolution die Menge der darin enthaltenen Salzsäure, und berechnete hieraus die erforderlichen Quantitäten von Chlorkalium und Chlornatrium, welche vorhanden seyn mußten, um jene Menge von Salzsäure in dem Gemenge beider Salze hervorzubringen. Bei näherer Betrachtung sieht man jedoch ein, daß ein jeder Gewichtsfehler durch diese Berechnung sehr vergrößert wird, indem eine geringe, mehr oder weniger gefundene Quantität von Chlorsilber schon einem ganz erheblichen Unterschiede in der relativen Menge von Kali und Natron entspricht.

II. Salzsäure- und Schwefelsäuregehalt in den Eläolithen.

• Ich habe bei den oben angeführten Analysen noch zwei Bestandtheile übergangen, die wohl geeignet sind einer besonderen Berücksichtigung zu verdienen. Es sind dies kleine Mengen von Salzsäure und Schwefelsäure, welche sich in diesem Minerale finden. Herr Bromeis hat zuerst in seiner genannten Abhandlung darauf aufmerksam gemacht, und ich habe seine Beobachtung mehrfach bestätigt gefunden. Um verschiedene Arten des Eläoliths auf diesen Säuregehalt zu prüfen, wendete ich stets besondere Quantitäten dazu an, welche, sehr fein gepulvert, mit chemisch reiner Salpetersäure aufgeschlossen wurden. Die Salzsäure wurde alsdann

durch Silbersolution und die Schwefelsäure durch Chlorbarium bestimmt. Hr. Bromeis hat im weissen Eläolith vom Ilmengebirge 0,04 Proc. Salzsäure gefunden. Ich erhielt folgende Resultate:

	Salz- säure.	Schwe- felsäure.	
1) Grüner Eläolith von Arendal	Spur	Spur	2 Vers.
2) Brauner Eläolith von ebendaher	Spur	—	
3) Weißer Eläolith v. Ilmengebirge	0,06	0,07	
4) Nephelin v. Monte Somma	0,22	0,10	1. Vers.
5) Derselbe	0,05	Spur	2. Vers.

Der erste und zweite Versuch mit dem Nepheline weichen sehr von einander ab. Es rührt dies wohl daher, weil zum ersten eine Quantität von denjenigen Krystallen genommen worden war, die zu den Analysen 10 und 11 angewendet wurden, und fremde Mineralien beigemengt enthielten, welche, wie z. B. Davyn, den Gehalt an diesen Säuren leicht vermehren konnten. Da die Menge derselben nur so gering ist, will ich keinesweges für eine große Genauigkeit der angegebenen Gewichtstheile bürgen¹⁾; so viel ist aber gewiss, daß sie in den untersuchten Eläolithen vorhanden sind. Durch Erhitzen des Minerals bis zum Glühen entweichen sie nicht, sondern können in der geglühten Masse aufgefunden werden, die sich noch eben so leicht durch Säuren aufschließen läßt wie zuvor. Auch durch Kochen mit Wasser werden sie nicht aus dem feinen Mineralpulver extrahirt. Aus diesem Verhalten geht also hervor, daß sie nicht einfach an eine Erde oder an ein Alkali gebunden seyn können, sondern daß sie eine wesentliche mineralische Verbindung bilden. Man könnte sich ihre Gegenwart dadurch erklären, daß sie eine geringe Menge von Kieselerde ersetzen, oder auch, daß allen Eläoli-

1) Zumal da die kleinen, hierbei erhaltenen Quantitäten von Chlorsilber stets schwärzlich und unschmelzbar sind:

then Spuren von dem ihm so ähnlichen Davyn beige-
menget sind. Ich hatte zuerst Verdacht, daß der bei der
Zersetzung des Mineralpulvers durch Salpetersäure stets
aufgelöst bleibende Theil Kieselerde eine Trübung mit
Silbersolution hervorbringen könne, jedoch dies kann
schon deswegen nicht stattfinden, weil die Trübung bei
den verschiedenen Eläolithen, unter sonst gleichen Um-
ständen, so sehr verschieden ausfällt, und namentlich
beim braunen von Fredriksvärn nur eine kaum bemerk-
bare Spur bildet, während sie sich beim weißen vom
Ilmengebirge und beim Nephelin vom Monte Somma nach
Tage langem Stehen als Niederschlag absetzt. Salzsäure
ist vielleicht übrigens ein sehr verbreiteter Bestandtheil
vulkanischer Mineralien. Ich habe z. B. sehr deutliche
Spuren davon im Analzim aufgefunden.

III. Chemische Formel der Eläolithe.

Aus allen angeführten Analysen wird es bis zur Ge-
wifsheit einleuchtend, daß man sowohl Eläolith wie Ne-
phelin als aus 3 Atomen Kieselerde, 2 Atomen Thon-
erde und 2 Atomen Alkali zusammengesetzt betrachten
müsse. Berechnet man hiernach die Zusammensetzung,
indem man zugleich berücksichtigt, daß das Mischungs-
verhältniß von Natron zu Kali sich in sämtlichen un-
tersuchten Species wie 4 : 1 verhält, so sollte dieselbe
seyn:

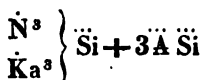
Kieselerde	44,67
Thonerde	33,12
Natron	16,12
Kali	6,09
	<hr/> 100,00.

Hierbei ist jedoch nicht Rücksicht genommen 1) auf
den Wassergehalt, und 2) auf den Gehalt an salz- und
schwefelsauren Salzen. Läßt man beide nicht außer Acht,

so findet man, daß die untersuchten Eläolitharten von ungefähr 0,5 bis gegen 2 Proc. *fremde* Bestandtheile enthalten, welche von den oben angeführten Mengen der *wesentlichen* Bestandtheile nach Verhältniß abgezogen werden müssen. Es müßte demnach zusammengesetzt seyn ein Eläolith von:

	0,5 Proc. fremde Bestandtheile.	1 Proc. fremde Bestandtheile.	2 Proc. fremde Bestandtheile.
Kieselerde	44,45	44,23	43,79
Thonerde	32,95	32,79	32,46
Natron	16,04	15,95	15,78
Kali	6,06	6,03	5,97
	<hr/> 99,50	<hr/> 99,00	<hr/> 98,00.

Nach der früheren Annahme dagegen, welche im Eläolith 4 At. Kieselerde, 3 At. Thonerde und 3 At. Alkali voraussetzte, und dafür die Formel



annahm, sollten die drei entsprechenden Zusammensetzungen seyn:

Kieselerde	41,58	41,36	40,94
Thonerde	34,67	34,50	34,15
Natron	16,88	16,80	16,63
Kali	6,37	6,34	6,28
	<hr/> 99,50	<hr/> 99,00	<hr/> 98,00.

Da die analysirten Eläolithe sich alle in der Menge der fremden Bestandtheile einem von diesen drei Fällen nähern, so können sehr leicht Vergleiche zwischen den gefundenen Zusammensetzungen und den entsprechenden berechneten angestellt werden. Man wird alsdann sehen, daß *keine* der Analysen sich dem Atomenverhältniß der alten Formel nähert, ausgenommen die beiden Analysen von Hrn. Bromeis. Dieser Chemiker hat sich deshalb in seiner erwähnten Abhandlung gegen meine

Ansicht ausgesprochen. Aber auch selbst diese Analysen geben noch 1 Proc. Kieselerde mehr als die ältere Formel verlangt, obgleich Herr Bromeis gewiß viel Sorgfalt angewendet hat, um nicht zu viel Kieselerde zu finden.

Man könnte nun noch der Ansicht seyn, wenn man sehr an der heiligen Dreizahl in den chemischen Formeln hängt, daß irgend ein Umstand in dem analytischen Verfahren bei Hrn. Francis und mir das constante vermeintliche Uebermaafs an Kieselerde hervorgebracht habe. Ich will deshalb zur Beurtheilung eine Skizze der Methode geben, wie die sämmtlichen Analysen angestellt wurden. Das im Achatmörser fein geriebene, im Wasserbade getrocknete Mineralpulver wurde mit Salzsäure übergossen und bis zur Bildung einer vollkommenen Gelatine stetig umgerührt. Darauf wurde die Masse längere Zeit, gewöhnlich einen Tag, an einen erwärmten Ort gesetzt, und dann, bei einigen Analysen zur Trockne abgedampft oder auch bei andern, noch vollkommen mit Säure durchdrungen, ohne vorheriges Eindampfen sogleich mit Wasser behandelt. Die zur Trockniß eingedampfte Masse wurde wieder mit Säure befeuchtet, etwa nach einer Stunde mit Wasser übergossen und filtrirt. Die Kieselerde wurde nach dem Glühen und Wiegen durch Kochen mit kohlensaurem Natron auf ihre Reinheit untersucht. Von der Thonerde, dem Eisenoxyd und dem Gemenge des Chlorkaliums und Chlornatriums wurden nachher noch kleine Quantitäten Kieselerde abgeschieden, welche zur Hauptmenge derselben hinzugerechnet wurden. Es giebt bei dieser Art der Analyse vier Punkte des Zweifels, wo es ungewiß ist, ob der wahre Kieselerdegehalt beeinträchtigt wird. 1) Fragt es sich, wenn man die bis zur Trockniß eingedampfte Masse des aufgeschlossenen Minerals mit Salzsäure befeuchtet, und sie in diesem Zustande $\frac{1}{4}$ bis 1 Stunde stehen läßt, ob hierbei auch wohl alle basisch gewordene salzsaure Thon-

erde wieder gelöst werde. Blicke welche zurück, so würde diese den Kieselerdegehalt vermehren, und nicht durch Kochen mit kohlen saurem Natron davon zu trennen seyn, da kleine Mengen Thonerde hiervon gelöst werden. Dafs jedoch hierdurch kein erheblicher Fehler entstehen kann, erhellt schon einfach daraus, dafs man keinen merkbaren Unterschied im Kieselerdegehalt erhält, ob man alle Säure verdampft, oder ob man die ganz mit Salzsäure durchdrungene Gelatine sogleich mit Wasser behandelt. Bei einigen der zuletzt angestellten Analysen habe ich übrigens zur weiteren Vorsicht die mit Salzsäure befeuchtete Masse mehrere Stunden stehen lassen. 2) Beim Kochen der geglühten Kieselerde mit einer concentrirten Auflösung von kohlen saurem Natron bleibt stets ein ungelöster Rückstand. Man hat hierbei zwei Fälle zu unterscheiden. Entweder besteht das Ungelöste nur aus leichten, wie Kieselerde aussehenden Flocken, oder aus diesen und noch einem schwereren Pulver, welches eine sandige Beschaffenheit zeigt, und offenbar ein beigemengtes Mineral ist, welches nicht durch Salzsäure aufgeschlossen wurde. Letzteres mufs also mit vollem Rechte von der ganzen zur Analyse angewendeten Menge abgezogen werden. Jene Flocken aber hält Hr. Bromeis für Thonerde, welche noch in der Kieselerde enthalten war, und durch Kochen mit kohlen saurem Natron nicht gelöst wurde. Dafs dies jedoch nicht so sey, geht schon daraus hervor, dafs, wenn man dieselben filtrirt und trocknet, sie ein Pulver bilden, welches mit Soda vor dem Löthrohre eine vollkommen klare Kugel giebt. Um mich noch näher von der Natur dieses Rückstandes zu unterrichten, schlofs ich 10 Grm. des weissen und 10 Grm. des grünen Eläolithes mit Salzsäure auf. In beiden Fällen erhielt ich hierbei von der Kieselerde hinreichende Quantitäten dieses Rückstandes, um ihn genauer zu untersuchen. Ich fand, dafs er bestimmt über $\frac{2}{3}$ aus Kieselerde und nur etwas Thonerde

und Eisenoxyd bestehe. Man darf denselben also durchaus nicht zur Thonerde rechnen, wie Hr. Bromeis that. Ich vermuthe, daß diese Spur Thonerde dadurch in der Kieselerde zurückgeblieben sey, daß jene Klümpchen, welche sich, trotz fortgesetzten Umrührens, stets beim Aufschliessen in der Gelatine bilden, Thonerdeauflösung in sich zurückhalten, welche, von umhüllender Kieselerde geschützt, nicht ausgewaschen werden kann. Beim Glühen verbindet sich alsdann diese Thonerde mit einer grösseren Menge Kieselerde, und bildet damit jenen in kohlensaurem Natron unlöslichen Rückstand. Soviel ist gewiß, daß, wenn man sich zur Aufschliessung, anstatt einer concentrirten, nur einer verdünnten Säure bedient, wobei sich, wenn man stetig umrührt, diese Klümpchen nicht bilden, sondern sich alles zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, man von der später erhaltenen Kieselerde nicht eine Spur dieses flockigen Rückstandes erhält, vorausgesetzt, daß die Kieselerde vollständig ausgesüßt war.

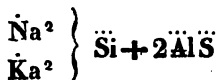
3) Hr. Bromeis meint, daß in der Kieselerde, welche von der geglühten Thonerde durch längeres Digeriren mit Salzsäure abgeschieden wird, leicht noch Thonerde enthalten seyn könne. Die Quantität derselben kann aber wohl nur höchst unbedeutend seyn, da sich dieser Rückstand vor dem Löthrohre wie reine Kieselerde verhält. Sollte übrigens, was möglich ist, derselbe dennoch eine kleine Menge Thonerde enthalten, so wird diese gewiß durch die Spur Kieselerde balancirt, welche durch Kochen mit Salzsäure von dem Rückstande wieder gelöst wird. Denn fällt man die in Salzsäure gelöste Thonerde und Eisenoxyd von Neuem durch Ammoniak, so erhält man, nach abermaligem Glühen und Auflösen derselben, stets noch Spuren von Kieselerde. Die Versuche hierüber wurden in den bekannten, von Säuren unangreifbaren Göttinger Kolben gemacht ¹⁾. 4) Wor-

1) Daß ein Theil der Kieselerde wieder aufgelöst wird, kann man sich folgendermaßen erklären. Kieselerde, welche in geglühtem Zu-

aus besteht der Rückstand, welcher beim Auflösen des Chlorkaliums und Chlornatriums bleibt? Ich rechnete denselben bei den ersten Analysen stets zur Kieselerde, habe aber hierin gefehlt, indem ich nachher fand, daß derselbe aus Thon-, Kiesel-, Kalk- und zuweilen Talkerde bestand. Die zuerst angestellten Analysen geben daher nach meiner Formel etwas zu viel Kieselerde. Ich liefs mich durch die Unlöslichkeit dieses Rückstandes in Säuren täuschen, fand aber nachher, daß er mit Soda vor dem Löthrohre durchaus zu keinem Glase schmolz.

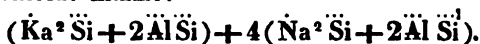
Bei den zuletzt unternommenen Analysen habe ich alle diese zweifelhaften Punkte berücksichtigt. Die Aufschliessung geschah bei derselben mit verdünnter Salzsäure, wobei man zugleich den Vortheil hat, da sich der Eläolith darin zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, jedes fremde unlösliche Mineralpulver sogleich erkennen zu können. Bei der Analyse 13 waren nur wenige Stäubchen zu bemerken, die etwas Fremdartiges zu seyn schienen. Durch Kochen der hierbei erhaltenen Kieselerde mit kohlen-saurem Natron blieben nur diese als ein sandartiges Pulver zurück, welches nicht mehr als 0,004 Grm. wog, und von der Menge des Minerals abgezogen wurde.

Nach allen angeführten Thatsachen scheint mir also fest zu stehen, daß Eläolith und Nephelin aus 3 Atomen Kieselerde, 2 At. Thonerde und 2 At. Natron und Kali zusammengesetzt sind. Man kann nun diese Atomenverhältnisse nicht einfacher gruppiren als in der Formel:



stande so gut wie unlöslich in Säuren ist, wird löslich, sobald man sie mit Alkali zusammenschmilzt. Aber nicht einmal dies ist hierzu erforderlich: schon manche der stärkeren, anderen Basen haben die Eigenschaft sie beim Zusammenglühen *zum Theil* löslich zu machen. In einer nächstens folgenden Abhandlung werde ich auf dies Verhalten zurückkommen.

oder, wenn man auf das Verhältniß von Kali und Natron Rücksicht nimmt:



Dafs in diesen Formeln das Alkali (halbkieselsaures) mit mehr Kieselerde verbunden ist als die Thonerde (drittel-kieselsaure), kann wohl kaum als etwas Unnatürliches erscheinen ¹).

Das Verhältniß des Sauerstoffs im Alkali zu dem der dazu gehörigen Kieselerde wie 2 : 3 ist übrigens nicht gänzlich neu in den mineralogischen Formeln, sondern durch Untersuchungen von Walmstedt ²), die durch Regnault ³) wiederholt sind, ist dasselbe im Prehnite nachgewiesen, welcher, nach diesen beiden Chemikern, die folgende Formel hat:



Aber es könnte leicht der Fall seyn, dafs ein solches Verhältniß noch bei mehreren Mineralien stattfindet, wo die Analyse nicht gut mit der Formel übereinstimmt. Ich will hier meine Vermuthungen nicht näher anführen, sondern nur ein Beispiel erwähnen, wo meine Behauptung bis zur Evidenz einleuchtend wird. Es ist nämlich dieß der kürzlich von Hrn. Prof. G. Rose analysirte Cancrinit ⁴). Zwei Analysen dieses Minerals ergaben:

1) Es ist sogar einleuchtend, dafs dieß immer eintreffen muß, wenn bei der Bildung eines Minerals nicht Kieselerde genug vorhanden war, um alle Basen vollkommen zu sättigen: alsdann werden sich die letzteren nach dem Grade ihrer Stärke in die Menge der Kieselerde theilen. So ist z. B. in den Feldspäthen, welche als Gemengtheil der Granite stets mit überschüssiger Kieselerde vorkommen, sowohl Kali als Thonerde völlig damit gesättigt. Die Eläolithe aber finden sich, ob nun im Syenit, Miascit, Nephelinfels, Albit u. s. w., in allen diesen Gesteinen von *keinem freien* Quarze begleitet. Es war also bei ihrer Bildung ein Mangel an Kieselerde, und deshalb nahm das Kali, wegen seiner stärkeren Verwandtschaft, eine größere Menge davon auf als die Thonerde.

2) Berzelius, Jahresbericht, No. V S. 217.

3) *Ann. des Mines. Ser. III T. XIV* p. 154.

4) S. die oben angeführte Abhandlung über das Ilmengebirge.

Kieselerde	40,59	40,26
Thonerde	28,29	28,24
Natron	17,38	17,66
Kali	0,57	0,82
Kalkerde	7,06	6,34
Kohlensäure	6,38	6,38
	<hr/> 100,27	<hr/> 99,70.

Hr. Prof. G. Rose stellt hiernach folgende Formel auf, von der er jedoch selbst hinzufügt, dafs sie nicht gut stimme:



Es liefse sich also das Mineral als aus 1 At. Natron-Eläolith (nach der *älteren* Formel) und aus 1 At. Kalkspath bestehend betrachten, und sollte folgende Zusammensetzung haben:

Kieselerde	38,23
Thonerde	31,89
Natron	19,41
Kalk	5,89
Kohlensäure	4,58
	<hr/> 100,00.

Nimmt man nun aber meine Formel für den Eläolith als die richtige an, so würde die Formel für den Cancrinit:



und hiernach berechnet, sollte seine Zusammensetzung seyn:

Kieselerde	39,11
Thonerde	28,98
Natron	17,65
Kalkerde	8,03
Kohlensäure	6,23
	<hr/> 100,00.

Man kann wohl kaum bei einer Analyse eine genüendere Uebereinstimmung der Formel mit der gefundenen Zusammensetzung verlangen. Nur darin scheinen sie etwas von einander abzuweichen, daß die Formel den Kalkgehalt etwa 1 Proc. höher angiebt. Fast gänzlich verschwindet aber dieser Unterschied, wenn man annimmt, daß das Kali einen Theil des Kalkes ersetze. Daß aber Kalk und Kali sich vorzugsweise ergänzen, sehen wir aus den Analysen 10, 11 und 12 vom Nephelin. Dieser letztere ist eigentlich nur wesentlich von den übrigen Eläolithen verschieden durch die grössere Menge von Kalk, welche er enthält. Es scheint aber, daß hauptsächlich die Menge des Kalis durch sein Auftreten vermindert worden wäre, während die des Natrons keinesweges im Verhältniß differirt. Im Cancrinit ist also wirklich 1 At. Nephelin enthalten, von einer Zusammensetzung wie man sie früher beim vesuvischen annahm, wie sie aber bis jetzt nicht in einem isolirten Minerale gefunden ist.

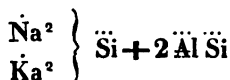
Bei näherer Betrachtung findet man, daß der Cancrinit sogar ein besseres Prüfungsmittel für die Richtigkeit meiner Formel darbietet, als der Eläolith selbst. Der Atomenwerth des Eläoliths nach der älteren Formel (wenn man $4\ddot{\text{Si}}$, $3\ddot{\text{Al}}$, $2,4\ddot{\text{Na}}$ und $0,6\ddot{\text{Ka}}$ addirt) ist $=5529$, nach der neuen dagegen (wenn $3\ddot{\text{Si}}$, $2\ddot{\text{Al}}$, $1,6\ddot{\text{Na}}$ und $0,4\ddot{\text{Ka}}$ addirt werden) $=3877$. Da nun das Gewicht eines Atoms kohlensauren Kalks $=632$ ist, so folgt daraus, daß bei der procentischen Berechnung der Bestandtheile einer Verbindung beider Atome durch diese verschiedenen Atomenwerthe bedeutende Differenzen entstehen müssen. In der That, wäre das Atomengewicht des Eläoliths $=5529$, so dürfte der Cancrinit nur etwa 10 Proc. kohlensauren Kalk enthalten, während er nach meiner Formel 14 Proc. enthalten muß. Letztere Zahl findet sich aber durch die beiden Analysen G. Rose's bestätigt.

IV. Farbe der Eläolithe.

Nur zwei der analysirten Varietäten dieses Minerals sind gefärbt, nämlich die von Fredriksvärn, die eine grün, die andere braun. Werden beide fein gepulvert und mit concentrirter Salzsäure zersetzt, so hat die abgeschiedene Kieselerde dieselbe Farbe wie das Mineral zuvor, nur in einem schwächeren Grade. Besonders deutlich ist dies bei dem grünen Eläolith zu sehen, welcher intensiver gefärbt ist als der braune, und mit dem ich daher vorzugsweise Versuche anstellte. Selbst wenn die concentrirte Salzsäure abgedampft und die zurückbleibende trockne Masse wieder mit Säure befeuchtet und mit Wasser übergossen wird, behält die abfiltrirte Kieselerde noch ihre Farbe bei, welche aber sogleich verschwindet, sobald die Kieselerde geglüht wird. Ferner wird sie zerstört, wenn man die Kieselerde mit Salpetersäure erhitzt, oder das Mineral sogleich mit rauchender Salpetersäure aufschliesst. Durch dieses letzte Verhalten ist wohl genugsam dargethan, dass die Farbe organischen Ursprungs ist. Von eigenthümlicher Beschaffenheit muß aber dieser Farbstoff gewiss seyn, da er der Einwirkung rauchender, ja selbst chlorhaltiger Salzsäure widersteht.

Aus diesen Untersuchungen der Eläolithe ergeben sich also in Kürze folgende Hauptresultate:

1) Die Formel für Eläolith und Nephelin ist zu



zu verändern. Das Mischungsverhältniß von Natron und Kali verhält sich hierbei wie 4 : 1. Beide Mineralien sind durchaus dieselben, nur ist letzterer durch etwas höheren Kalkgehalt charakterisirt.

2) Eläolithe der verschiedensten Fundorte zeigen

Spuren von Salz- und Schwefelsäure, besonders der ersteren.

3) Der Wassergehalt der Eläolithe ist sehr abweichend und nur als eine Zufälligkeit zu betrachten. [Er ist höchst wahrscheinlich nur hygroskopisch, und wird bei 80° R. vielleicht durch eine ähnliche Kraft vom Verdunsten zurückgehalten, wie mehrere poröse Körper sie auf gasförmige Stoffe ausüben.]

4) Die Farbe einiger Eläolithe ist organischen Ursprungs.

5) Das specifische Gewicht der Eläolithe ist äußerst nahe 2,6.

IX. *Chemische Untersuchung der zersetzten Feldspathkrystalle aus dem rothen Porphyr von Ilmenau; von Gustav Crasso,*

Arcanist der Königl. Porcellanmanufactur in Meissen.

Aus den Untersuchungen von Forchhammer ergibt sich, daß die Porzellanerde eine in bestimmten Verhältnissen zusammengesetzte Verbindung von Thonerde, Kieselsäure und Wasser ist, die aus der Zersetzung des Feldspaths entsteht, und zufällig mit mehr oder weniger großen Mengen unzersetzten Feldspaths und auch mit Quarz gemengt ist. Die Formel, welche Forchhammer für die Porzellanerde aufstellt, ist: $\text{Äl}^3 \text{Si}^4 + 6\text{H}$, wonach also immer 3 Atome Feldspath in ein Atom wasserfreie Porzellanerde, die sich mit Wasser verbindet, und in 1 Atom eines Kalisilicats $= \text{K}^3 \text{Si}^8$, welches ausgelugt wird, zerfallen. Forchhammer hat seine Versuche größtentheils mit der geschlämmten Porzellanerde, die in verschiedenen Porzellanfabriken verarbeitet wird, angestellt, und hat nicht die zersetzten Feldspathkry-

stalle untersucht, die in den zersetzten Porphyren und Graniten so häufig vorkommen, und, wenn auch vollkommen in eine erdige Masse verwandelt, die Form des Feldspaths noch vollständig erkennen lassen. Es schien daher nicht ohne Interesse, an solchen Krystallen die von Forchhammer aufgestellte Formel der Porzellanerde zu prüfen. Als ich während des Sommers 1839 in dem Laboratorium des Hrn. H. Rose arbeitete, schlug mir Hr. G. Rose die Untersuchung von solchen zersetzten Feldspathkrystallen vor, und übergab mir zugleich mehrere dergleichen, die er zu einer solchen Untersuchung seit längerer Zeit gesammelt hatte.

Ich fing die Untersuchung sogleich an, und beschäftigte mich fast die ganze Zeit meines Aufenthaltes in Berlin damit; konnte dieselbe aber doch noch nicht so weit führen, daß sie sich schon jetzt zur Bekanntmachung eignete. Indem ich mir daher diese noch vorbehalte, bis ich noch einige Analysen zu ihrer Vervollständigung beendet haben werde, erlaube ich mir inzwischen die Mittheilung eines in anderer Hinsicht nicht uninteressanten Resultates jetzt vorzuschicken, welches ich unerwarteter Weise bei dieser erhalten habe.

Es ergab sich nämlich, daß die schönen Zwillingskrystalle von anscheinend halb zersetztem Feldspathe aus dem rothen Porphyr bei Ilmenau in der That nur noch schwache Reste von Feldspath enthalten, und dagegen, der Hauptmasse nach, in kohlensauren Kalk und Eisenoxyd verwandelt worden sind, folglich ein sehr auffallendes und ausgezeichnetes Beispiel von Afterkrystallisation darbieten.

Die Krystalle selbst sind bekannt; sie sind gewöhnliche Zwillingskrystalle von derselben Form wie der Feldspath, der so häufig im Granit, z. B. von Carlsbad, eingewachsen ist, nur sind die Krystalle kleiner und viel schmaler als diese, wenngleich sie für Krystalle aus einem Porphyr eine bedeutende Größe haben, da sie

gewöhnlich die Länge eines Zolles, zuweilen auch von zwei Zollen erreichen. Sie haben eine rothbraune Farbe, sind so weich, daß sie sich mit Leichtigkeit mit dem Messer ritzen lassen und haben einen erdigen Bruch. In diesem sieht man oft recht deutlich, daß das Ganze ein Gemenge verschiedenartiger Substanzen ist.

Bei einer vorläufigen Untersuchung, wobei sich dieselben in einen in Chlorwasserstoffsäure löslichen und einen darin unlöslichen Theil trennen ließen, wurde Kohlensäure, Kieselsäure, Kalk, Eisen, Mangan, Thonerde, Kali und Natron gefunden. Die weitere Untersuchung geschah so, daß der in Säure lösliche und der darin unlösliche Theil, jeder für sich bearbeitet wurde, um aus der Zusammensetzung des letzteren vielleicht Feldspath oder Kaolin nachweisen zu können.

Das höchst fein gepulverte, im Wasserbade getrocknete, Mineral wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und einige Tage hindurch bei gewöhnlicher Temperatur, unter bisweiligem Umrühren, stehen gelassen. Als bei neuem Säurezusatz kein Aufbrausen mehr eintrat, wurde die völlig klare Auflösung abgossen, der Rückstand aber einen Tag lang anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, dann aber auch einige Stunden bei ungefähr 40° R. mit starker Säure in Berührung gelassen. Der hierdurch erhaltene, ungelöste Rückstand wurde ausgestüft und geglüht.

Von 8,221 Grm. angewendeten Minerals blieben 2,639 Grm. ungelöst, was

32,1 Proc. in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen, und
67,9 - darin löslichen Bestandtheilen entspricht.

Die hierdurch erhaltenen stark sauren Auflösungen wurden mit Ammoniak übersättigt, und der erhaltene braune Niederschlag, aus Thonerde und Eisenoxyd bestehend, bei größtmöglichem Ausschlusse der Luft schnell abfiltrirt und ausgestüft, die durchgelaufene Flüssigkeit aber mit Oxalsäure und mit etwas Ammoniak versetzt.

Nachdem durch erstere alle Kalkerde ausgefällt worden war, wurde die durch Glühen erhaltene kohlensaure Kalkerde mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. Sie wurde hierauf in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst, um das zugleich mit niedergefallene Manganoxyd abzuscheiden. Die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Solution wurde zur Trockniss eingedampft, der Rückstand anfangs nur erst bis zur Verflüchtigung der Ammoniaksalze erhitzt, sodann aber ausgeglüht und gewogen, worauf die zurückgebliebenen Chlorverbindungen zur Zersetzung des Chlormagnesiums mit kohlensaurem Ammoniak so lange der Glühhitze ausgesetzt wurden, bis sich das Gewicht nicht weiter änderte. Nachdem die alkalischen Chlormetalle durch Auflösen in wenig Wasser von der erhaltenen Talkerde geschieden worden waren, wurden dieselben mit Chlorplatin versetzt, die Auflösung bis beinahe zur Trockniss eingedampft, und das ausgeschiedene Chlorplatinalkium mit Weingeist ausgewaschen. Die spirituöse Auflösung wurde eingedampft, der Rückstand gegläht, mit Wasser ausgestüßt und die Auflösung langsam verdunstet, ohne jedoch Krystalle von Chlornatrium zu erhalten. — Der durch Ammoniak erhaltene braune Niederschlag wurde in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Kali gekocht, um die Thonerde aufzulösen, die Auflösung sodann schnell abfiltrirt, mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis sich alle anfänglich niedergefallene Thonerde wieder aufgelöst hatte, und endlich die Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Nach dem Aussüßen, Trocknen und Glühen derselben wurde sie nochmals in Chlorwasserstoffsäure gelöst und wieder mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, um alle Spuren von Kali daraus zu entfernen.

Das durch Kochen mit Kali von der Thonerde getrennte Eisenoxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und die völlig neutrale Lösung mit neutralem bernsteinsäuren Ammoniak gefällt.

Die

Die von 8,221 Grm. des angewendeten Minerals erhaltenen löslichen Bestandtheile, an Gewicht 5,582 Grm., waren sonach zusammengesetzt aus:

Kohlensaurem Kalk	=4,066
Eisenoxyd	=0,923
Thonerde	=0,114
Talkerde	=0,050
Manganoxydul	=0,014
Kali	=0,050
Verlust	=0,365
	<hr/>
	5,582 Grm.

Da die erhaltene Quantität des nach der Behandlung des Minerals mit Chlorwasserstoffsäure ungelöst gebliebenen Rückstandes zu gering war, um zwei Analysen, eine mit kohlensaurem Natron zur Bestimmung der Kieselensäure, und eine mit Fluorwasserstoffsäure zur Bestimmung der Alkalien, vornehmen zu können, so wurde nur Fluorwasserstoffsäure zum Aufschließen angewendet, und zu diesem Behufe 2,590 Grm. mit concentrirter Säure übergossen.

Nachdem die Fluorwasserstoffsäure hinreichend lange eingewirkt hatte, wurde etwas Schwefelsäure zugegossen, die Flüssigkeit zur Trockniss eingedampft und der Rückstand bis zum Glühen erhitzt. Die erhaltenen schwefelsauren Salze wurden sodann mit Hülfe von etwas Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und Thonerde und Eisenoxyd mit Ammoniak niedergeschlagen. Die Trennung beider geschah ganz auf die schon oben erwähnte Weise.

Da kein Kalk mehr zugegen war, so wurden die schwefelsauren Salze durch essigsauren Baryt zersetzt, die abfiltrirten essigsauren Salze eingedampft und geglüht. Die hiedurch erhaltenen kohlensauren Alkalien wurden mit wenig Wasser aufgelöst, mit Chlorwasserstoffsäure und Chlorplatin versetzt, und bis fast zur Trockniss eingedampft, endlich aber das ausgeschiedene Chlorplatin-

kalium mit Weingeist ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet. Die spirituöse Auflösung gab durch Abdampfen, Ausglühen des dadurch gewonnenen Rückstandes und Aussüßen desselben mit Wasser, Krystalle von Chlornatrium.

Talkerde wurde aber nicht darin aufgefunden. Der in Chlorwasserstoffsäure unlösliche Antheil der Krystalle enthielt demnach:

Thonerde	=0,477=18,420	Proc.
Eisenoxyd	=0,105= 4,054	-
Kali	=0,122= 4,710	-
Natron	=0,017= 0,656	-

(durch Verlust bestimmte) Kiesel-

säure ' =1,869=72,160 -

Nach den Resultaten beider Analysen besteht dagegen die Gesamtmasse der Krystalle aus:

Kohlensaurem Kalk	=49,458	Proc.
Kieselsäure	=23,167	-
Eisenoxyd	=12,528	-
Thonerde	= 7,299	-
Talkerde	= 0,608	-
Manganoxydul	= 0,170	-
Kali	= 2,120	-
Natron	= 0,211	-

In dieser so heterogenen Zusammensetzung des ganzen Fossils lassen sich nun die Producte zweier ganz verschiedenen Bildungsstufen nicht verkennen, wovon das der früheren durch den in Säure unlöslichen Bestandtheil, das der späteren aber durch den löslichen Gehalt der Krystalle repräsentirt wird.

Der unlösliche Theil stellt sich nämlich offenbar als ein zurückgebliebenes Gerippe der ursprünglich vorhandenen gewesenen wirklichen Feldspathkrystalle dar, wogegen der lösliche erst später an die Stelle der durch Zersetzung des Feldspaths entfernten Bestandtheile desselben getreten zu seyn scheint.

Der Kali- und Thonerdegehalt des letzteren dürfte inzwischen wohl auch noch dem Feldspathe mit zuzurechnen seyn, und daher auf eine sehr vorsichtige Behandlung der Trennungsmethode des schon gebildeten Kaolins von noch unzersetztem Feldspathe hinweisen ¹⁾.

X. Ueber die Zusammensetzung der Afterkry- stalle des Augits; von Carl Rammelsberg.

Die vorstehende Untersuchung über die Zusammensetzung verwitterter Feldspathkrystalle veranlaßt mich, die Resultate einiger Versuche mitzutheilen, welche in der Absicht angestellt wurden, um die Mischung der merkwürdigen Mineralsubstanzen zu ermitteln, die in der gewöhnlichen Form des Augits unter verschiedenen Verhältnissen, und auch von verschiedener äußerer Beschaffenheit vorkommen.

Die Untersuchung bezog sich

1) auf die in eine gelbliche thonige Masse verwandelten Augitkrystalle, welche in der Nähe von *Bilin* gefunden werden. Sie sind von beträchtlicher Gröfse, oft 1" lang, und zeichnen sich dadurch aus, daß die Abstumpfungsflächen der scharfen Seitenkanten der Säule in der Regel sehr vorherrschen, so daß die Krystalle oft tafelartig erscheinen. Ihre Farbe ist äußerlich gelbbraun, im Innern hingegen gelblichweiß. Sie sind sehr weich, und lassen den blättrigen Bruch des Augits nicht mehr wahrnehmen.

- 1) Die Krystalle von Ilmenau bieten ein interessantes Gegenstück zu den zersetzten Feldspathkrystallen aus Cornwall dar, die in zersetzten Granit eingewachsen sind, und nicht selten fein eingesprengten *Zinnstein* enthalten. Die Königliche Mineraliensammlung in Berlin besitzt mehrere Exemplare der Art.

G. R.

2) Die verwitterten Augitkrystalle vom *Vesuvio*; in einem ganz porösen, zelligen, gelblichweißen Gestein vorkommend. Sie sind von geringer Größe, und besitzen eine weiße, zuweilen in's Gelbe oder Röthliche ziehende Farbe. Vor den Krystallen von Bilin zeichnen sie sich durch die Schärfe ihrer Umrisse und einen lebhaften Fettglanz auf den Krystallflächen aus. An dieser Abänderung kann man leicht die fortschreitende Veränderung erkennen, welcher sie auf ihrer natürlichen Lagerstätte unterworfen waren; so findet man darunter Krystalle, deren Farbe noch nicht gebleicht, sondern ein Schiefergrau ist; andere, welche an der Oberfläche schon weiß und porcellanähnlich erscheinen, im Innern jedoch einen dunkeln Kern einschließen, der mehr oder minder bedeutend ist, und von diesen wiederum zahlreiche Uebergänge in solche, deren Masse ganz und gar gebleicht ist.

3) Endlich die in einer graulich- bis gelblichweißen, erdigen Masse, welche sehr wahrscheinlich ein zersetzter Basalt ist, porphyrartig eingewachsenen Augitkrystalle aus dem *Fassathal*, welche durch ihre grüne Farbe vor allen anderen ausgezeichnet sind, und deshalb oft als Grünerde bezeichnet werden. Theils sind es ausgebildete Krystalle in der gewöhnlichen Form, theils kugelige Aggregate. Ihre Farbe variirt etwas; die dunkleren zeigen noch deutlich den blättrigen Bruch des Augits, und besitzen auch noch einigen Glanz, der den lichterren Krystallen fehlt.

Die Analyse von Substanzen dieser Art könnte nur in dem Falle über ihre fortschreitende Veränderung Auskunft geben, wenn man die verschiedenen Uebergänge, wie sie die äußeren Kennzeichen andeuten, für sich untersuchen, und zu jeder einzelnen Analyse nur solches Material verwenden könnte, welches sich auf gleicher Stufe der Zersetzung befindet. Daß diese Bedingungen jedoch in aller Schärfe nicht zu erfüllen sind, lehrt der

Anblick von denjenigen Krystallen, welche außen mehr zersetzt sind als im Innern, ohne daß man eine scharfe Gränze zwischen beiden Theilen finden kann, was auch durch die Natur des Zersetzungsprocesses an und für sich selbst klar wird. Daß dieser letztere auch nicht in allen Fällen derselbe gewesen ist, sondern unter verschiedenen Bedingungen erfolgte, scheinen die Resultate der nachfolgenden Untersuchung zu zeigen.

I. Krystalle von Bilin.

Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, erfolgt kein sonderlicher Angriff; sie enthalten mithin keine kohlen-saure Kalkerde.

1,918 Grm., im Wasserbade getrocknet, verloren beim Glühen 0,175.

0,927 Grm. wurden auf gewöhnliche Art durch Glühen mit kohlen-saurem Natron u. s. w. zerlegt. Beiden Versuchen zufolge bestehen diese Krystalle aus:

		Sauerstoff.
Kieselsäure	60,626	31,50
Thonerde	23,085	10,78
Eisenoxyd	4,207	1,29
Kalkerde	1,275	
Talkerde	0,910	
Wasser	9,124	8,11
	<hr/>	
	99,227.	

Die beigefügten Sauerstoffmengen zeigen an, daß die gefundenen Zahlen sich einem neutralen Silikat von der Formel $\text{Al Si}^3 + 3\text{H}$ nähern; denn ein solches besteht, der Rechnung zufolge, aus:

Kieselsäure	63,86
Thonerde	23,69
Wasser	12,45
	<hr/>
	100.

Dennoch könnte es seyn, daß diese Annäherung ganz zufällig wäre, da man in dem Resultat dieses, mit einem einzelnen Krystall angestellten Versuchs keine Gewähr für eine gleiche Zusammensetzung bei allen andern finden darf. Das aber ergibt sich aus der Analyse, daß der beträchtliche Gehalt des Augits von Kalk- und Talkerde durch die Verwitterung fast vollständig ausgelaugt ist, aber man bemerkt zugleich, daß auch eine ansehnliche Menge von Kieselsäure und Eisen entfernt wurde. Legen wir z. B. die Analyse des Augits aus dem Rhöngebirge von Kudernatsch ¹⁾ zum Grunde, in der Voraussetzung, daß die Zusammensetzung desselben auch die ursprüngliche des Biliner Augits gewesen, und der Thonerdegehalt in der Substanz geblieben sey, so finden wir, daß ein Silikat von Kalkerde, Talkerde und Eisenoxydul entfernt worden ist, worin sich der Sauerstoff der Basen zu dem der Säure $= 3 : 4$ verhält ²⁾. Andererseits möchte es wahrscheinlicher seyn, anzunehmen, daß jene Basen nicht in einer gemeinsamen Verbindung, sondern für sich, die Kalkerde als Carbonat, das Eisen als Oxyd, ausgewaschen seyen.

II. Krystalle vom Vesuv.

Zur Analyse wurden nur solche Krystalle verwendet, welche im Innern keinen dunkeln Kern zeigten, und folglich in gleichem Grade verwittert seyn dürften. Sie wurden von Säuren nicht angegriffen.

Durch ähnliche Versuche, wie bei den vorhergehenden, ergab sich folgende Zusammensetzung:

1) Diese Annalen, Bd. XXXVII S. 577.

2) Sonderbarerweise ist dieß Verhältniß zugleich das des Thonerdesilikats in Forchhammer's Formel der Kaolinmischung.

Kieselsäure	85,34
Thonerde	1,58
Eisenoxyd	1,67
Kalkerde	2,66
Talkerde	1,70
Wasser	5,47
	<hr/>
	98,42.

Bei diesen Krystallen wurden mithin alle Basen der ursprünglichen Mischung bis auf geringe Ueberreste extrahirt, selbst die Thonerde, deren Gehalt, nach Kundernatsch, in dem frischen Augit des Vesuvs 5,37 Proc. ausmacht. Sollte sich nicht dies Resultat dadurch erklären lassen, daß in der Nähe des Vulkans stärkere Säuren, als die Kohlensäure der Luft, ihren Angriff auf den Augit ausübten, und auch die schwache Basis, die Thonerde, von ihnen fortgeführt wurde?

III. Krystalle aus dem Fassathale.

Bei diesen war es nicht möglich, nur solche zu einem Versuche anzuwenden, welche genau von gleicher äußerer Beschaffenheit waren, um so weniger, als sie erst durch Zerschlagen des Gesteins und Auslesen erhalten werden konnten. Nachdem ich eine Analyse mit kohlensaurem Natron gemacht hatte, bemerkte ich bei einer zweiten, bei welcher zur Bestimmung eines etwaigen Alkaligehalts zur Aufschliessung Fluorwasserstoffsäure genommen wurde, ein Brausen, und fand dann, daß diese grünen Augitkrystalle zuweilen kohlen sauren Kalk enthalten, gerade wie Hr. Crasso es bei den Feldspathkrystallen von Ilmenau gefunden hat; das Resultat der ersten Analyse beweist jedoch, daß sie auch fast kalkfrei vorkommen.

	I. Anal. mit kohlen- Natron	II. mit Fluorwas- serstoffsäure.
Kieselsäure	45,87	—
Thonerde	11,18	11,73
Eisenoxydul	24,63	16,42
Kalkerde	1,50	8,89 = 15,8 kohlen. Kalk
Talkerde	0,28	4,47
Wasser (Glühver- lust)	9,82	—
Kali (natronhaltig)	—	5,52

Beim dritten Versuche wurde das gepulverte Fossil mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelinde erwärmt, und die erhaltene Auflösung für sich untersucht. Der unlösliche Theil machte 72,55 Proc. aus. Die Analyse ergab :

	im auflösliehen Theil.		im unauflös- lichen Theil.
Kohlen. Kalkerde	55,52	Kieselsäure	54,42
Eisenoxyd (etwas thonerdehaltig)	32,57	Eisenoxydul	21,60
Talkerde	4,15	Thonerde	14,21
Kali	1,82	Talkerde	0,77
Wasser u. Verlust	5,94	Wasser	3,60
	<hr/> 100,00	Kali (Verlust)	5,40
			<hr/> 100,00

oder im Fossil, als Ganzes betrachtet :

Kohlensaure Kalkerde	15,24
Eisenoxyd	8,94
Kieselsäure	39,48
Eisenoxydul	15,66
Thonerde	10,31
Talkerde	1,70
Alkali, Wasser u. Verlust	8,67
	<hr/> 100.

Das Auffallendste in der Zusammensetzung dieser Augitkrystalle ist ihr nicht unbeträchtlicher Alkaligehalt, dessen Anwesenheit deswegen so räthselhaft erscheint, weil der Augit bekanntlich kein Alkali enthält. Jedenfalls sind bei der allmäligen Umwandlung der Augite des Fassathals andere Bedingungen eingetreten, als bei den übrigen; schon die Anwesenheit einer grossen Menge von Eisen im Zustande des Oxyduls spricht dafür.

Die *Grünerde* vom *Monte Baldo* wird, nach Klaproth ¹⁾, von Säuren nicht angegriffen, und enthält 53 Kieselsäure, 28 Eisenoxyd(ul), 2 Talkerde, 10 Kali und 6 Wasser.

XI. Ueber die Verzögerung der elektrischen Entladung durch Leiter, welche dem Schliessungsdrahte der Batterie nahe stehen;
von Peter Rieffs.

Bei einer ausgedehnteren Versuchsreihe über den Nebenstrom der elektrischen Batterie, von welcher bereits der erste Theil in diesen Annalen bekannt gemacht ist, bin ich zu einer Klasse von Erscheinungen gelangt, die ich einzeln aufzuführen wünsche, da dieselben in nahem Bezuge zu den Untersuchungen stehen, die ich vor längerer Zeit über Wärmeerregung im Schliessungsbogen der Batterie angestellt habe. Als ich früher die in einem bestimmten Querschnitte des Schliessungsbogens erregte Wärme betrachtete, habe ich dieselbe abhängig dargestellt von dem Bruche $\frac{q}{z}$ (Poggendorff's Annal.

Bd. XXXXIII S. 76), in welchem der Zähler die in der Batterie angehäuften Elektrizitätsmenge, der Nenner das

1) Dessen Beiträge, Bd. IV S. 239.

Zeitintervall bezeichnet, das während der Entladung der Batterie verfließt. Der Nenner z erwies sich als eine bestimmte complexe Function von der Elektrizitätsmenge, von der Beschaffenheit der Batterie und von der des Schließungsbogens; es war also bei Anwendung derselben Elektrizitätsmenge eine Aenderung der Erwärmung in einem bestimmten Theile der Schließung nur dadurch zu bewirken, daß die Batterie oder der Schließungsbogen selbst verändert wurde. Die Annahme, daß eine solche Aenderung des Apparats unmittelbar die Entladungszeit der Batterie modificirt, wird durch anderweitige Erfahrungen wahrscheinlich gemacht; ich glaube, daß dieselbe eine nicht geringe Unterstützung findet in den nachfolgenden Versuchen, die eine Art zeigen, die elektrische Erwärmung im Schließungsbogen beliebig zu vermindern, ohne Aenderung der wesentlichen Theile des Apparats.

Ich hatte in dem Schließungsbogen der Batterie zwei besondere Stücke eingeschaltet: einen Platindraht (143",5 lang, rad. 0",041), der sich in der Kugel meines grösseren Luftthermometers (Annal. XXXXIII S. 51) befand, und einen Kupferdraht (12' 8" lang, 0",55 dick), der auf einer mit schwarzem Pech überzogenen Holzscheibe von 6" Durchmesser zu einer flachen Spirale gewunden war. Diese Spirale (Haupt-Spirale), deren Enden in fester Verbindung mit den übrigen Theilen des Schließungsbogens blieben, stand auf einem Glasfusse ungefähr 4 Fuß von der Batterie und 7 Fuß von der Elektrisirmaschine entfernt; sie erlitt weder einen Einfluß von der freien Elektrizität des Apparats, noch konnte ihr das Residuum der Batterie eine Ladung ertheilen, da sie durch die früher beschriebene Einrichtung des Schließungsbogens in steter metallischer Verbindung mit dem Zinkdache des Hauses blieb. Die Versuche betreffen die Erwärmung des in dem Luft-Thermometer ausgespannten Platindrahtes, welche der Anzeige des Thermometers proportional ist.

Um überall dieselbe Elektrizitätsmenge (in den Tabellen mit q bezeichnet) und dieselbe Grösse der Batterie (mit s bezeichnet) zu haben, betrachten wir die Anzeige des Thermometers (θ) für $q=1$ und $s=1$, welche nicht beobachtet, sondern auf die früher begründete Weise aus einer Anzahl von Beobachtungen abgeleitet wird. Da hier den absoluten Zahlenwerthen keine Bedeutung gegeben wird, so berechnete ich jeden der gesuchten Werthe nur aus sechs, und zwar einzelnen Beobachtungen, die ich indess, bei dem Interesse des Gegenstandes, in den Tabellen mittheile.

Es wurde zuerst die Erwärmung des Platindrabtes gesucht in drei Beobachtungsreihen: 1) bei alleinstehender Hauptspirale, 2) wenn ihr gegenüber und mit ihrer Ebene parallel in der Entfernung von $2\frac{1}{2}$ Linie eine Kupferscheibe (6" 10" Durchm. 0",33 dick) stand, 3) wenn ihr gegenüber in der Entfernung von $2\frac{1}{2}$ " eine ihr ganz ähnliche Spirale (Nebenspirale) isolirt aufgestellt war, deren Enden durch zwei, 0",55 dicke Kupferdrähte geschlossen waren, die zusammen eine Länge von 3' 8" besaßen. — Die Kugeln der Maafsflasche standen überall $\frac{1}{2}$ Linie von einander entfernt.

s	q	Hauptspir. allein	Hauptspirale	
		Anzeige θ des Thermometers.	mit Kupferscheibe θ	mit Nebenspirale θ
4	8	6,7	7,0	7,1
	10	10,8	10,2	10,4
	12	15,5	14,2	15,4
5	10	8,8	8,6	8,6
	12	12,7	12,4	12,0
	14	16,9	14,5	16,0
		$\theta = 0,43 \frac{q^2}{s}$	$\theta = 0,41 \frac{q^2}{s}$	$\theta = 0,42 \frac{q^2}{s}$

Die Erwärmung des Platindrabtes für die Einheit der Ladung verhält sich in den drei Beobachtungsreihen wie 0,43, 0,41, 0,42, ist also nahe dieselbe; ein ähnlicher

Werth wurde gefunden, als die Enden der Nebenspirale frei blieben. Diese Gleichheit der Erwärmung unter so verschiedenen Umständen könnte im ersten Augenblicke auffallen. Es ist nämlich aus früheren Versuchen bekannt, daß sowohl in der Kupferscheibe als in der geschlossenen Nebenspirale durch die Hauptspirale ein elektrischer Strom, und zwar, da die Leitung desselben sehr vollkommen ist, ein sehr intensiver, erregt worden ist. Dieser Nebenstrom läßt sich sichtbar machen, wenn man die Enden der Kupferdrähte an der Nebenspirale nicht verbindet, sondern 0,2 Linie von einander entfernt hält. Es geht dann bei allen in der Tabelle aufgeführten Ladungen ein glänzender Funke in dieser Unterbrechung über, ohne daß die Erwärmung in dem Schließungsdrahte merklich geändert wird ¹⁾. Der Nebenstrom erregt also in dem Schließungsdraht keinen neuen Strom irgend einer Art, da hierdurch die Erwärmung nothwendig geändert werden müßte. Dies ist mit andern Erfahrungen vollkommen übereinstimmend, nach welchen ein elektrischer Strom durch Vertheilung nur dann entsteht, wenn derselbe in sich zurücklaufen kann, welches ihm bei dem Schließungsdrahte der Batterie nicht gestattet ist.

Es liefs sich indess vermuthen, daß die Batterieentladung in anderer Weise durch den Nebenstrom verändert werden könnte. Wird nämlich nach der zu Anfang erwähnten Annahme durch Veränderung einer Schließung das Zeitintervall geändert, in welchem dieselbe eine gewisse Elektrizitätsmenge entladet, so kann eine verringerte Leitung des Nebenstroms nicht ohne Einfluß auf die Entladung der Batterie bleiben. Die Entladung der Batterie ist, wie sich aus Wheatstone's Versuchen schliessen läßt, aus aufeinanderfolgenden partiellen

1) Ich habe früher gezeigt, daß der Nebenstrom, durch die erregte Erwärmung bestimmt, wenig vermindert wird, wenn er mit einem Funken übergehen muß. Poggend. Annal. Bd. XXXXVII S. 68.

Entladungen zusammengesetzt. Jede dieser Entladungen wird in dem Nebendrahte einen elektrischen Strom erregen, der in kürzerer oder längerer Zeit verschwindet, je nachdem er eine bessere oder schlechtere Leitung zu durchlaufen hat. Ist die Leitung des Nebendrahtes sehr vollkommen in Bezug auf die des Hauptdrahtes, so wird eine jede partielle Entladung der Batterie erst eintreten, nachdem der elektrische Strom im Nebendrahte erloschen ist, und daher keine oder doch nur eine geringe Einwirkung erfahren, die hier nicht in Betracht kommt. Dieß war der Fall bei den oben mitgetheilten Versuchen, wo der Nebenstrom eine sehr gute Leitung im Kupfer fand. Verringern wir diese Leitung, so wird der einzelne Nebenstrom eine längere Zeit bestehen, und eine partielle Entladung der Batterie wird eintreten, während im Nebendrahte der Strom noch fortbesteht, der von der vorhergehenden partiellen Entladung erregt wurde. In diesem Falle findet also der Schließungsdraht der Batterie während der ganzen Dauer der Entladung den Nebendraht von einem Strom durchlaufen, der, wie ich früher gezeigt habe, mit dem Entladungsstrome selbst gleiche Richtung hat. Nehmen wir nun an, daß hierdurch der Entladungsstrom verzögert wird, so muß die Erwärmung im Schließungsdrahte der Batterie vermindert werden können dadurch, daß wir dem Nebendrahte eine unvollkommenere Leitung geben. Dieß zeigt sich im Versuche auf ganz unzweideutige Weise.

Ich stellte vor der Hauptspirale die Nebenspirale in der Entfernung von 5''' auf, und verband die Enden der letzteren durch einen Platindraht von 138''' Länge und 0'',023 Radius. Die Verminderung der Erwärmung im Schließungsdrahte der Batterie zeigen die folgenden Beobachtungen, die wiederholt wurden, nachdem die Nebenspirale der Hauptspirale auf $2\frac{1}{2}$ ''' Entfernung genähert worden war.

Nebenspirale durch Platindraht geschlossen.

s.	q.	Entfernung von der Hauptspirale:	
		5 ^m . Anzeige Θ des Therm.	2 ¹ / ₂ ^m . Θ
4	8	5,2	4,7
	10	8,3	7,1
	12	10,7	8,9
5	10	6,5	5,5
	12	9,5	7,7
	14	11,8	10,3
		$\Theta = 0,32 \frac{q^2}{s}$	$\Theta = 0,27 \frac{q^2}{s}$

Es ist also, ohne daß an der Batterie oder der Schließung derselben das Mindeste geändert wurde, die Erwärmung in dem Schließungsdrahte von 0,43 auf 0,32 und 0,27 vermindert worden. Man sieht ferner, daß, als die Nebenspirale geschlossen und unverrückt an ihrer Stelle blieb, das Einschalten eines dünnen Platindrahts zwischen ihren Enden die Erwärmung im Schließungsdrahte der Batterie in dem Verhältnisse von 0,42 zu 0,27 verminderte. Diese Verringerung der Erwärmung läßt sich viel weiter treiben; ich führe noch eine Versuchsreihe an, in welcher die Nebenspirale 2¹/₂^m von der Hauptspirale entfernt, durch einen 460^m langen ¹/₁₂^m dicken Draht aus Neusilber (Packfong) geschlossen war.

Nebenspirale durch Neusilber geschlossen.

2¹/₂^m von der Hauptspirale entfernt.

s.	q.	Anzeige Θ des Therm.
4	10	4,8
	12	6,4
	14	8,0
5	12	4,6
	14	6,9
	16	8,7
		$\Theta = 0,17 \frac{q^2}{s}$

Diese Beobachtungen wurden nicht wesentlich geändert, als der Nebenstrom mit Funken übergehen mußte. Der Neusilberdraht in der Nebenspirale hat also die Erwärmung in dem Schließungsbogen der Batterie in dem Verhältniß von 0,43 zu 0,17 vermindert, und würde bei größerer Länge und Dünne dieselbe noch bedeutender verringert haben. Ueber das Verhältniß dieser Verminderung zur Verlängerung des Drahtes können nur zahlreiche Versuche entscheiden, die ich jetzt anzustellen verhindert bin, doch darf ich eine hierher gehörige Erfahrung nicht übergehen. Ich hatte durch einen Neusilberdraht von 7 Fuß Länge die Erwärmung auf 0,12 vermindert, und schloß nun, da kein Draht von größerer Länge zur Hand war, die Nebenspirale durch eine mit Wasser gefüllte Glasröhre von 9 Zoll Länge. Hier fand sich die Erwärmung im Schließungsdrahte 0,39 (aus zwei Beobachtungen), also fast eben so groß, als ob kein Nebendraht vorhanden gewesen wäre. Es ist dies mit einem früheren Versuche übereinstimmend (diese Annal. Bd. XXXXVII S. 75), aus dem sich ergibt, daß wenn die Schließung der Nebenspirale durch einen Halbleiter von zu bedeutender Länge geschieht, die in der Spirale nach einer Richtung erregte Elektrizität in dieselbe in entgegengesetzter Richtung zurückgeht. Da unter »elektrischer Strom« eine Elektrizitätsbewegung nach *einer* Richtung verstanden wird, so kann man sagen, daß in dem Versuche mit der Wasserröhre kein Nebenstrom erregt wurde, wodurch dann die Wirkungslosigkeit des Nebendrahtes sogleich klar ist.

Die hier dargelegte Verminderung der Erwärmung im Schließungsdrahte hatte sich mir zuerst in einer etwas anderen Art des Versuches gezeigt, die ich mit anführen will, da sie bequem und vollkommen hinreichend zur Erkennung der Erscheinung ist. — Es waren dicht vor der Hauptspirale zwei quadratische Glasscheiben von 8 Zoll Seite aufgestellt, zwischen welchen Zinnblätter

verschiedener Dicke festgeklemt wurden. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß dieser Vorrichtung auf die Erwärmung im Schließungsdrahte:

s	q	Zwischen den Scheiben		
		zwei Stanniolblätter 0",0268 dick. Anz. Θ des Therm.	ein Stanniolblatt 0",01 dick. Θ	ein Blatt unäch- tes Silberpapier. Θ
4	8	5,6	3,5	
	10	8,0	6,0	4,7
	12	10,5	8,0	6,3
	14			8,8
5	10	6,5	4,6	
	12	9,0	6,4	5,3
	14	12,0	8,0	6,6
	16			9,0
		$\Theta = 0,32 \frac{q^2}{s}$	$\Theta = 0,22 \frac{q^2}{\varepsilon}$	$\Theta = 0,18 \frac{q^2}{s}$

Als in einem oben aufgeführten Versuche die Kupferscheibe vor der Hauptspirale stand, war die Erwärmung im Schließungsdrahte der Batterie 0,41 gefunden worden, diese ist, wie man sieht, dadurch auf 0,18 vermindert, daß die Kupferscheibe mit einem Blatt unächten Silberpapiers vertauscht wurde.

Es läßt sich aus diesen Versuchen folgern:

Wenn eine bestimmte Elektrizitätsmenge, in der Batterie angehäuft und durch einen Draht entladen, in einem Nebendrahte einen elektrischen Strom erregt, so wird dadurch die entladene Elektrizitätsmenge nicht verändert; die Dauer aber der Entladung wird in dem Maafse verzögert, als die Leitung des Nebendrahtes unvollkommener ist, als die des Hauptdrahtes.

**XII. Ueber den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung;
von E. Mitscherlich.**

(Aus den Berichten der K. Preuss. Academie.)

Die Krystallform des Kupferchlorürs ist ein Tetraëder; man erhält bestimmbare Krystalle, wenn man Kupferchlorür, welches sich beim Vermischen einer Auflösung von Kupferchlorid und von Zinnchlorür ausscheidet, in heisser Salzsäure auflöst, und die concentrirte Auflösung erkalten läßt. Das Kupferchlorür ist weifs; dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es zersetzt und färbt sich bläulich. Kupferchlorür verbindet sich mit Chlorkalium, Chlornatrium und Salmiak; die Chlorkaliumverbindung erhält man in grossen, gut bestimmbaren Krystallen, deren Form ein Rectangulär-Octaëder ist, wenn man Kupferchlorür mit etwas Wasser übergiefst, welches man bis zum Kochen erhitzt, und darauf so lange Chlorkalium hinzusetzt, bis das Kupferchlorür aufgelöst ist, und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäfs erkalten läßt. Die Krystalle $\text{CuCl} + 2\text{KCl}$ sind wasserfrei und ein interessantes Beispiel einer Verbindung von zwei Substanzen, deren Form zum regulären System gehört, und deren Verwandtschaft zu einander so schwach ist, dafs sie keinen bedeutenden Einflufs auf die Form ausgeübt haben kann. Die Natriumverbindung erhielt M. nicht krystallisirt, sie ist für den Amalgamationsprocefs von Wichtigkeit.

Die Krystallform des Kupferchlorids ist nicht gut zu bestimmen; mit dem Chlorkalium und dem Salmiak liefert es zwei Doppelverbindungen, welche man aus den heissen concentrirten Auflösungen der zusammengemischten Verbindungen beim Erkalten derselben leicht in gut bestimmbaren Krystallen erhält; ihre Zusammensetzung

ist von mehreren Chemikern untersucht worden. Die Krystalle der Chlorkaliumverbindung, $\text{KCl} + \text{CuCl} + 2\text{H}$, sind mit denen der Salmiakverbindung, $\text{NH}^3 \text{HCl} + \text{CuCl} + 2\text{H}$, isomorph; ihre Form ist ein Quadrat-Octaëder.

Das Kupferoxydul erhält man auf nassem und trockenem Wege in derselben Krystallform, welche von G. Rose am vollständigsten beschrieben ist, in Octaëdern mit vielen secundären Flächen desselben, auf trockenem Wege, wenn man Kupfer beim Zutritt der Luft schmilzt, so erhält man es z. B. bei der Behandlung des Kupfers im Speisofen in größeren Krystallen, auf nassem Wege, wenn man Kupferoxydsalze, wie Vogel es z. B. nachgewiesen hat, mit Zucker versetzt; oder wenn man Kupferchlorür oder schwefligsaures Kupferoxydul mit Natron zersetzt. Vermittelst Zucker erhält man es am leichtesten, wenn man eine Auflösung von Zucker und Kupfervitriol so lange mit Natron versetzt, bis das Kupferoxydhydrat sich vollständig aufgelöst hat; auf einen Theil Kupfervitriol muß man ungefähr einen Theil Zucker anwenden, damit sich die in Wasser lösliche Verbindung bilde: die Auflösung hat eine intensiv blaue Farbe, bei gelinder Erwärmung sondert sich allmählig daraus rothes Kupferoxydul aus, welches an der Luft sich nicht verändert, erhitzt kein Wasser abgibt und keine fremde Beimengungen enthält; unter dem Mikroskop erscheint es krystallinisch. Das Kupferoxydul, welches man mit Natron und Kupferchlorür erhält, sieht orange aus; längere Zeit im Wasserbade bei 100° erhitzt, verändert es seine Farbe nicht, sie wird nur intensiver; erhitzt man es nachher im Metallbade, so giebt es allmählig Wasser ab, welches aber nur 3 Proc. beträgt; bei 360° hat es alles Wasser abgegeben, sieht aber noch orange aus; erst wenn man es bis zur Rothglühhitze erhitzt, wird es roth; entweder ist das orangefarbene Kupferoxydul ein Hydrat, $4\text{Cu} + \text{H}$, oder es hält, als ein poröser Körper,

wie die Kohle, Wasser mit großer Kraft zurück; für die letztere Ansicht spricht die geringe Menge Wasser, und daß die Farbe sich nach dem Austreiben des Wassers nicht verändert. Das orangefarbene Kupferoxydul zeigt keine Spuren von Krystallisation; die Ausscheidung des rothen Kupferoxyduls aus einer wässrigen Auflösung zeigt, daß, wenn ein Körper sich bei einer niedrigen Temperatur aus einer Flüssigkeit unter solchen Umständen, daß seine Krystallisationskraft thätig werden kann, ausscheidet, er dieselben Eigenschaften, welche er durch eine hohe Temperatur erhält, besitzt. Das Kupferoxydul, welches in der Natur vorkommt, ist auf nassem Wege entstanden.

Das Schwefelkupfer, CuS , kommt in zwei Formen krystallisirt vor; in Octaëdern erhält man es, wenn man Schwefel und Kupfer bei einer erhöhten Temperatur mit einander verbindet, wenn man z. B. im Großen Schwefelkupfer für die Bereitung von Kupfervitriol darstellt. Die Form des Schwefelkupfers, welches in der Natur vorkommt, stimmt mit der Form des Schwefeleisens, FeS , wie sie G. Rose beschrieben hat, so nahe überein, wie es nur bei isomorphen Körpern der Fall ist; allein diese Isomorphie ist nur scheinbar, denn die Form des Schwefelkupfers ist nach der Symmetrie der Flächen ein vierseitiges Prisma, sie ist aber von Interesse, da sie auf eine besondere Betrachtungsweise der Gruppierung der Atome führt, welche weitläufiger bei der Krystallform des Zinkoxyds, welche mit diesen Formen übereinstimmt, erwähnt werden wird. Ein Halb-Schwefeleisenmangan, welches von Karsten untersucht worden ist, kommt in schönen Octaëdern auf denselben Schlacken, in welchen man in Schlesien das Titan gefunden hat, krystallisirt vor.

Das Bleioxyd kann man auf nassem und trockenem Wege in bestimmbarern Krystallen erhalten, und zwar in derselben Form. Bei verschiedenen metallurgischen

Processen, bei welchen absichtlich oder zufällig grössere Massen von geschmolzenem Bleioxyd langsam erkalten, krystallisirt es in grossen Rhomben-Octaëdern, welche nach einer Richtung, die der Oberfläche der Blättchen, welche Form die schnell erkaltete Glätte gewöhnlich annimmt, entspricht, leicht spaltbar sind. Auf nassem Wege ist das Bleioxyd von Vogel, Houtou und Payen dargestellt worden. Erkennbare Krystalle erhält man, wenn man, wie Houtou angiebt, Bleioxyd in einer verdünnten Kaliflüssigkeit auflöst und sie Kohlensäure anziehen läßt, oder, nach Payen, essigsames Bleioxyd mit Ammoniak in Ueberschuß versetzt; die Krystalle sind nicht Octaëder, wie Houtou es angegeben hat, sondern Rhomben-Octaëder mit denselben Winkeln, wie die des durch Schmelzen erhaltenen krystallisirten Bleioxyds. Löst man in einer kochenden concentrirten Kaliflüssigkeit so viel Bleioxyd auf, als sie aufzulösen vermag, so sondert sich das Bleioxyd beim Erkalten derselben in Blättchen aus, welche ganz wie die durch Schmelzen erhaltene gelbe Glätte aussehen; nimmt man nicht zu viel Bleioxyd, so beginnt die Ausscheidung erst, wenn die Flüssigkeit schon die gewöhnliche Temperatur angenommen hat. Ueber den gelblichen Blättchen bemerkt man oft rothe, welche sich, ohne Rückstand zu lassen und ohne Aufbrausen in verdünnter Essigsäure und Kohlensäure auflösen, also keine Mennige sind; ähnliche Beobachtungen sind von Vogel gemacht worden. Erhitzt man die rothen Blättchen, so werden sie beim Erkalten gelb; erhitzt man das gelbe Oxyd, so zeigt es beim Erhitzen eine eben so rothe Farbe; wie die rothen Blättchen; beim Erkalten nimmt es seine frühere gelbe Farbe wieder an. Hieraus folgt, daß die Lage der Atome, welche bei einer erhöhten Temperatur die Ursache der rothen Farbe des Bleioxyds ist, auch bei einer niedrigeren Temperatur hervorgebracht werden kann, und bei der gewöhnlichen sich beibehält; und zugleich erklärt sich daraus, wesswegen

die käufliche Glätte häufig roth aussieht, wenn sie auch keine Spur von Kupferoxydul oder Mennige enthält.

Fällt man essigsaures Bleioxyd oder ein anderes Bleisalz mit Kali oder Natron, so scheidet sich ein weißer Körper aus; im Wasserbade bei 100° getrocknet, verändert er seine Farbe nicht. Wenn man ihn längere Zeit getrocknet hat, so giebt er, wenn er in einem Metallbade etwas über 100° erhitzt wird, kein Wasser mehr ab, verändert auch seine Farbe nicht; wird die Temperatur aber höher gesteigert, so giebt er $3\frac{3}{4}$ Proc. Wasser ab, wird dabei roth und nachher beim Erkalten gelb; verhält sich also wie gewöhnliches Bleioxyd. Der weiße Körper ist demnach Bleioxydhydrat, Pb^2H . Bei derselben Temperatur erhält man also das Bleioxyd wasserfrei, wenn es krystallisiren kann, mit Wasser verbunden, wenn es auf eine Weise ausgeschieden wird, daß dieses nicht stattfinden kann; die chemische Verwandtschaft zwischen Bleioxyd und Wasser, welche erst durch eine Temperatur über 100° aufgehoben wird, wird bei der gewöhnlichen Temperatur durch die Krystallisationskraft aufgehoben. Diese Thatsache erklärt, wie der Anhydrit in Bildungen vorkommen kann, welche auf nassem Wege entstanden sind; für den Anhydrit muß man nun noch die Umstände aufsuchen, unter welchen bei einer niedrigen Temperatur die Krystallisation der wasserfreien schwefelsauren Kalkerde stattfinden kann. Daß die chemische Verwandtschaftskraft durch die Krystallisationskraft aufgehoben wird, ist ein seltener Fall, stets beobachtet man dagegen, daß die Kraft, womit feste Körper in Flüssigkeit sich auflösen und luftförmigen Zustand annehmen, durch die Krystallisationskraft vermindert wird, deswegen setzt sich an die schon ausgeschiedenen Krystalle ab, was sich aus einer krystallisirenden Flüssigkeit aussondert, oder was von einem Gas in den festen Zustand übergeht. Niederschläge, welche in Flüssigkeit entstehen, bestehen entweder aus größeren oder

kleineren Krystallen, oder aus kleinen Kugeln, welche gewöhnlich an einander gereiht sind, oder aus conglutirten Massen, indem die einzelnen Theile sich nicht zu Krystallen vereinigen, sondern durch Wasser von einander getrennt sind, und zusammenhaften, wie zwei Glasplatten, deren Oberflächen mit Wasser benetzt und die durch Wasser vollständig von einander getrennt sind; solche Massen können als Flocken, Lappen, granulöse und gallertartige Bildungen unter dem Mikroskop erscheinen, sie sind biegsam, und bleiben es, so lange sie feucht erhalten werden; geht das bindende Wasser fort, so zerfallen sie entweder zu einem Pulver oder bilden glasige Massen. Im feuchten Zustande haben diese Massen die physikalischen Eigenschaften der frischen vegetabilischen und animalischen Gewebe, so dafs, also gegen die gewöhnliche Annahme, diese Art von Bildungen sowohl in der anorganischen als organischen Natur vorkommt. Ein grofser Theil der Niederschläge besteht aus solchen Massen, z. B. die Thonerde, das kohlen saure Bleioxyd etc. In einigen Flüssigkeiten sind diese Niederschläge viel leichter löslich, als derselbe Körper, wenn er krystallisiert ist; werden sie mit einer solchen Flüssigkeit übergossen, so lösen sie sich nach und nach darin auf, und aus der Flüssigkeit sondert sich der gelöste Antheil in Krystallen aus, so dafs nach und nach die ganze Masse sich in Krystalle verändert.

Das Salmiak verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu dem bekannten Alembrothsalz, $\text{NH}^3 \text{HCl} + 2\text{HgCl} + \text{H}$, dessen Form mit dem von Bonsdorff untersuchten Kaliumquecksilberchlorid, $\text{KCl} + 2\text{HgCl} + \text{H}$, übereinstimmt.

Mit dem Ammoniak verbindet sich das Quecksilberchlorid in zwei Verhältnissen; die eine Verbindung, $2\text{HgCl} + \text{NH}^3$, ist schon lange bekannt. Man erhält sie sehr leicht, wenn man Quecksilberoxyd mit Salmiak destillirt. Die zweite Verbindung, $\text{HgCl} + \text{NH}^3$, erhält man, wenn man zu einer Salmiakauflösung Ammoniak

hinzusetzt, und zu der Flüssigkeit, welche man bis zum Kochen erhitzt, so lange Quecksilberchloridauflösung hincintröpfelt, als die entstandene Fällung sich noch wieder auflöst; beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich die Verbindung in kleinen Krystallen, in Granat-Dodecaëdern, aus. Diese Verbindung ist dem weissen Präcipitat häufig beigemengt, durch Wasser wird sie zersetzt. Ueberhaupt gilt nach der Untersuchung von C. G. Mitscherlich das von ihm, Kane und Ullgren durch die Analyse gefundene Verhältniss von Quecksilber, Chlor und Ammoniak nur für einen Körper, der bis zu einem bestimmten Punkt ausgewaschen ist.

C. Mitscherlich glaubte aus seinen Untersuchungen schliessen zu müssen, dass der weisse Präcipitat aus Quecksilberoxyd-Ammoniak mit Quecksilberchlorid verbunden bestehe, Kane dagegen, dass darin statt Quecksilber-Ammoniak Quecksilberamid enthalten sey; im ersten Fall muss man beim Erhitzen 3,5 Proc. Wasser erhalten, im letzteren kein Wasser. Kane erhielt dabei nur sehr wenig Wasser, und nach seiner Angabe nur Quecksilberchlorür und Stickstoffgas und Ammoniak mit einander gemengt. Beim Erhitzen des weissen Präcipitats erhält man jedoch, wenn man die Temperatur allmählig steigert, zuerst eine grosse Menge Ammoniak ohne eine Spur von Stickstoffgas, darauf Quecksilberchlorid-Ammoniak, welches man dadurch, dass es erhitzt erst schmilzt und dann sich verflüchtigt, sogleich vom Quecksilberchlorür unterscheiden kann, und Ammoniak, während in der Retorte ein rother Körper zurückbleibt, der sich bei einer Temperatur über 360° in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoffgas zerlegt; destillirt man rasch, so zerlegt das Quecksilber das Quecksilberchlorid-Ammoniak, indem Quecksilberchlorür gebildet wird.

Den rothen Körper erhält man am reinsten, wenn man in einem Metallbade das Erhitzen so lange fortsetzt,

bis etwas Quecksilberchlorür sich gebildet hat; er besteht aus krystallinischen Schüppchen, und hat ganz das Ansehen des krystallinischen Quecksilberoxyds. Er ist in Wasser unlöslich, von den wässrigen Alkalien wird er nicht verändert, selbst nicht beim Kochpunkt der Flüssigkeit. Mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure und ziemlich concentrirter Schwefelsäure kann die Verbindung gekocht werden, ohne daß sie zersetzt oder aufgelöst wird; mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salzsäure gekocht, zersetzt sie sich und löst sich auf; es entwickelt sich dabei kein Gas. In der salzsauren Flüssigkeit ist Quecksilberchlorid und Ammoniak enthalten. Erhitzt man sie bis jenseits des Kochpunkts des Quecksilbers, so entweicht Stickstoffgas; Quecksilberchlorür und Quecksilber sublimiren sich; durch mehrere Versuche wurden diese drei Substanzen bestimmt. Darnach besteht die Verbindung aus Quecksilberchlorid mit Quecksilberstickstoff, $2\text{HgCl} + \text{Hg}^3\text{N}$. Das Quecksilberstickstoff isolirt darzustellen, gelang nicht, weder durch Herüberleiten von Ammoniak über die erhitze Verbindung, noch durch vorsichtiges Erhitzen von Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Aus der Zusammensetzung des Quecksilberstickstoffchlorids folgt, daß der weiße Präcipitat nicht aus einem Atom Quecksilberchlorid und einem Atom Quecksilberamid, $\text{HgCl} + \text{HgNH}^2$, bestehe, sondern aus 3 Atomen beider Substanzen, $3\text{HgCl} + 3\text{HgNH}^2$, indem beim Erhitzen zwei Atome Ammoniak, 2NH^3 , und ein Atom Quecksilberchlorid ausgeschieden werden; je zwei Atome von den ausgeschiedenen Quecksilberchlorid vereinigen sich mit einem Atom Ammoniak zu Quecksilberchlorid-Ammoniak, so daß drei Viertel des Ammoniaks frei entweichen. Quecksilberbromid verhält sich auf dieselbe Weise wie Quecksilberchlorid gegen Ammoniak, so daß auch beim Erhitzen des Quecksilberoxydbromids Quecksilberbromid-Ammoniak und Ammoniak fortgehen, und

Quecksilberstickstoffbromid zurückbleibt. Das Quecksilber verhält sich in diesen Verbindungen auf dieselbe Weise, wie das Kalium gegen Ammoniak; der olivenfarbene Körper, welchen man durch Einwirkung von Kalium auf trocknes Ammoniakgas erhält, ist Kaliumamid, 3KNH^2 , und der graphitähnliche, welchen man durch Erhitzen des Kaliumamids, wobei Ammoniak fortgeht, erhält, Kaliumstickstoff, K^3N .

Das Antimonoxyd erhält man auf nassem und trockenem Wege in zwei Formen krystallisirt, in regulären Octaëdern und in Prismen; auf trockenem Wege, indem man Antimon beim Zutritt der Luft verbrennt, gelegentlich erhält man es in großen Mengen bei der Darstellung von Schwefelantimon aus den Erzen, Bunsdorff und Zinken haben es auf diese Weise erhalten; die Octaëder sitzen oft auf den Prismen, durch einen Löthrohrversuch kann man sich leicht überzeugen, daß sie nicht arsenige Säure sind. Auf nassem Wege erhält man es, wenn man Antimonoxyd in kochendem wässrigen Natron auflöst und die Flüssigkeit beim Ausschluß der Luft erkalten läßt; zuweilen erhält man auf diese Weise meßbare reguläre Octaëder; versetzt man eine Brechweinsteinauflösung mit Ammoniak, Natron, Kali, von dem letzteren darf man jedoch keinen Ueberschuß anwenden, oder mit kohlen sauren Alkalien, so scheidet sich nach einiger Zeit Antimonoxyd aus, jedoch in so kleinen Krystallen, daß man sie nur unter dem Mikroskop untersuchen kann; sie scheinen Octaëder zu seyn. Setzt man zu einer kochenden Auflösung von kohlen saurem Natron eine kochende Auflösung von Antimonchlorür hinzu, so scheidet sich das Antimonoxyd in Prismen aus, ganz denen ähnlich, welche in der Natur vorkommen. Versetzt man kalt eine Auflösung von Antimonchlorür mit einem Alkali oder kohlen saurem Alkali, so erhält man einen flockigen Niederschlag, welcher in der Regel schon beim Auswaschen und stets beim Trocknen zu einem aus Octaëdern bestehenden Pulver zerfällt. Auf nassem Wege

kann man keine Verbindung des Antimonoxys, wie für einige Fälle H. Rose dieses schon gefunden hat, erhalten; schmilzt man dagegen Antimonoxyd mit kohlen-sau-rem Natron, so entweicht Kohlensäure, und zwar unge-fähr so viel, daß der Sauerstoff des Antimonoxys sich zu dem des Natrons, welches Kohlensäure abgegeben hat, wie 3 : 1 verhält. Uebergießt man die Masse mit Wasser, so ist in der Flüssigkeit kaustisches Natron ent-halten. Die arsenige Säure verbindet sich mit Wein-steinsäure und Traubensäure zu ähnlichen Salzen, wie das Antimonoxyd, welche in einer früheren Abhandlung beschrieben worden sind.

In bestimm-baren Krystallen kann man nur das an-timonsaure Natron erhalten; am besten, indem man eine wäßrige Auflösung von antimonsau-rem Natron mit Na-tron versetzt. Antimonsaures Natron, mit Antimonsäure dargestellt, welche durch Zersetzen von Antimonsuper-chlorid, wozu Chlor in großem Ueberschuß geleitet war, bildete quadratische Prismen mit horizontaler Endfläche; die End- und Seitenkanten der Krystalle sind stets scharf, was bei den Prismen des Antimonoxys nicht der Fall ist. Zuweilen sind die Prismen so niedrig, daß sie als Tafeln erscheinen. Diese Krystalle beobachtet man in vielen Fällen, in denen die Bildung von antimonig-sau-rem Natron angegeben ist. Versuche, antimonig-saures Natron in Krystallen nach den gewöhnlichen Angaben zu erhalten, mißlangen; wenn Krystalle erhalten wurden, so waren es Krystalle von antimonsau-rem Natron. Die Oxydationsstufen des Antimons sind, wie bekannt, von Berzelius untersucht und genau bestimmt worden; nach seinen Untersuchungen kann die antimonige Säure aus gleichen Atomen Antimonsäure und Antimonoxyd beste-hen, auf eine ähnliche Weise also zusammengesetzt seyn, wie er es zuerst beim Magneteisenstein nachgewiesen hat. Antimonige Säure wurde durch Erhitzen des basisch sal-petersauren Antimonoxys und durch starkes Glühen von

Antimonsäure, welche aus Antimonsuperchlorid bereitet worden war, dargestellt. Sie wurde in einer Retorte mit Antimonsulphür geschmolzen, und aus der schwefeligen Säure, welche dabei entweicht, wurde ihr Sauerstoffgehalt bestimmt; die Verbindung, welche untersucht wurde, enthielt, wie Berzelius es gefunden hat, auf 100 Antimon 24,8 Sauerstoff. Diese Substanz wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen, wobei Kohlensäure fortging, mit vielem Wasser ausgekocht und filtrirt. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gesättigt, wodurch ein weißer Niederschlag entstand, welcher größtentheils Antimonoxyd war; der in Wasser unlösliche Rückstand wurde in Salzsäure aufgelöst und die verdünnte Auflösung mit kohlensaurem Natron gefällt. Dieser Niederschlag bestand größtentheils aus Antimonsäure mit etwas Antimonoxyd. Zur Untersuchung dieser Niederschläge wurde Weinstein angewandt; Antimonoxyd bildet damit das bekannte leicht krystallisirbare Doppelsalz, Antimonsäure eine sehr leicht lösliche Verbindung, welche an der Luft eintrocknet, ohne Spuren von Krystallisation. Der erste Niederschlag gab fast nur Krystalle von Brechweinstein, der zweite gleichfalls Krystalle von Brechweinstein, doch viel mehr von der eintrocknenden Verbindung; da diese das Krystallisiren des Brechweinsteins hindert, so war es nicht möglich die Menge desselben zu bestimmen. Löst man Antimonoxyd in wässrigem Natron auf, so sondern sich beim Zutritt der Luft nach einiger Zeit Krystalle von antimonsaurem Natron aus; dieselben Krystalle bilden sich, wenn man eine heisse Auflösung von Schwefelantimon in kohlensaurem Natron dem Zutritt der Luft so lange aussetzt, daß sie Sauerstoff anziehen kann; sie sind dem Kermes häufig beigemengt. Berthier führt an, daß sich durch Einwirkung des Antimons auf Salpetersäure Antimonoxyd, antimonige Säure und Antimonsäure bilde. Wendet man verdünnte Salpetersäure und keine erhöhte Temperatur an, so bildet sich ein kry-

stallinischer Körper, welcher basisch schwefelsaures Antimonoxyd ist; wendet man aber concentrirte kochende Salpetersäure an, und digerirt die erhaltene Verbindung, nachdem man mit kohlen-saurem Natron die Salpetersäure weggenommen hat, mit Weinstein und Wasser, so löst sie sich vollständig auf. Aus der Auflösung erhält man vermittelst Abdampfen zuerst viel Brechweinstein, zuletzt aber die an der Luft eintrocknende Verbindung von weinsteinsaurer Antimonsäure und weinsteinsaurem Kali, die von Berzelius schon beobachtet worden, welcher darin eine Modification des Antimonoxyds vermuthete. Setzt man von dem mit concentrirter Salpetersäure erhaltenen oxydirten Antimon so lange zu einer kochenden Natronauflösung binzu, als sich noch etwas auflöst, und setzt dann etwas Natron im Ueberschufs zu, so sondert sich beim Erkalten der Flüssigkeit antimonsaures Natron aus, indem Antimonoxyd gelöst bleibt.

Digerirt man Antimonsulphid (Goldschwefel) mit Natron, so bildet sich das bekannte Natriumantimonsulphid und antimonsaures Natron, welches ungelöst zurückbleibt; aus der Auflösung erhält man das Schwefelsalz in Krystallen, sie enthält kein unterschwefligsaures Natron. Man könnte hieraus schliessen, dafs der Goldschwefel eine bestimmte Verbindung von Antimon und Schwefel sey, wogegen andere Versuche sprechen; denn den Schwefel, welcher mehr darin enthalten ist, als im Antimonsulphür, kann man bei derselben Temperatur, wobei der Schwefel kocht, überdestilliren, und durch Auflösungsmittel, z. B. durch Schwefelkohlenstoff, ausziehen. Jene Zersetzung ist auch nicht entscheidend; denn wenn man Antimonoxyd, Schwefel und Natron digerirt, so giebt das Antimonoxyd zwei Fünftel seines Antimons an Schwefel ab, welcher damit Antimonsulphid bildet, und ändert sich in Antimonsäure um. Diese Zersetzung findet gleichfalls statt, wenn man Antimonsulphür, kohlen-saures Natron, Schwefel, Kalkerde und Was-

ser zusammenkocht, und hiernach muß die Vorschrift zur Bereitung des Goldschwefels geändert werden; man erhält die größte Menge desselben, wenn man 18 Th. Antimonsulphur, 12 Th. wasserfreies kohleensaures Natron, 13 Th. Kalkerde und $3\frac{1}{4}$ Th. Schwefel anwendet; denn $8\overset{'''}{\text{Sb}}$, $18\overset{''}{\text{Na}}\overset{''}{\text{C}}$, 16S und $36\overset{''}{\text{Ca}}$ geben $3\overset{'''}{\text{Na}}\overset{'''}{\text{Sb}}$, $5\overset{'''}{\text{N}}\overset{'''}{\text{Sb}}$, $18\overset{''}{\text{Ca}}\overset{''}{\text{C}}$ und $18\overset{''}{\text{Ca}}\overset{''}{\text{H}}$, der Ueberschuß an Kalkerde bewirkt eine schnellere Zersetzung des kohleensauren Natrons.

XIII. *Chemische Untersuchung der heißen Quellen von Ammaus am Galiläer Meer;* von C. G. Gmelin.

(Aus einer vom Verfasser übersandten Dissertation.)

Die Quellen, von denen hier die Rede ist, liegen am See von Tiberias oder Galiläer Meer, und sprudeln kaum einige Schritt vom Uferrand entfernt im Sande hervor. Sie bilden die heißen Schwefelbäder von Ammaus (d. h. *Balneum, Chammath* der Hebräer), und werden gegenwärtig, weil sich bis zu ihnen die Ruinen des weitläufigen Tiberias (Thabariah) erstrecken, *Hammam Thabariah* genannt. Von diesen Bädern sprechen alle Schriftsteller, doch ohne großen Gewinn für deren nähere Kenntniß. Alle Pilger haben sie auf ihren Wallfahrten besucht, auch De Suchem aus Paderborn i. J. 1340 der sie mit den Bädern von Aachen vergleicht ¹).

Ihre Temperatur ist bedeutend hoch. Dr. A. Veit aus Bartenstein, von dem der Verf. die untersuchte Probe erhielt, konnte zwar, da ihm sein Thermometer zerbrochen war, die Temperatur nicht genau bestimmen,

1) Ritter's Erdkunde, 1. Ausgabe 2. Th. 3. Buch, Westasien, S. 318.

doch glaubte er sie nach dem Gefühle auf 50° bis 55° R. setzen zu müssen. Nachdem nämlich das Wasser von den Quellen ein Paar hundert Schritt weit in steinernen Kanälen bis zu einem kleinen Badehause des Ibrahim Pascha geleitet worden, wo es in einem 1½ bis 2 Zoll dicken Strahl ausströmt, ist es noch so heiß, daß man nur momentan die Hand darunter halten kann. In diesem Bade sowohl, wo es sich in einem großen Bassin ansammelt, als auch an den Quellen entwickelt das Wasser einen leichten Schwefelwasserstoff-Geruch, ohne daß man jedoch irgendwo Schwefel abgesetzt findet.

Das Wasser reagirt nicht auf Pflanzenfarben; eingekocht bläut es aber geröthetes Lackmuspapier, in Folge der Zersetzung seines Gehalts an salzsaurer Bittererde, wie denn auch bei der Destillation eine saure Flüssigkeit übergeht. Es perlt nicht und entwickelt beim Erhitzen nur wenig Luftblasen ¹⁾). Durch eine Auflösung von Stärkmehl in verdünnter Schwefelsäure, wurde es, nach Zusatz von Chlorwasser, nicht gebläut und durch Chlorpalladium nicht gefällt. Es enthält also kein Jod. Eben so wenig konnte Brom und Salmiak darin nachgewiesen werden. Das specifische Gewicht des Wassers ergab sich = 1,022375, das des destillirten Wassers bei +9½° R. = 1 gesetzt.

Die nähere chemische Zerlegung, nach den besten Methoden ausgeführt, ergab in 100 Th. Wasser folgende Bestandtheile:

- 1) Das Wasser war unterwegs gänzlich gefroren, so daß die Stöpsel der Flaschen zur Hälfte hervorgetrieben waren. Dr. V. öffnete daher die Flaschen vollends und ließ sie in einem ungeheizten Zimmer aufthauen. Da hiebei ein starker Geruch von Schwefelwasserstoffgas entwich, so war schon aus dieser Ursache keine Bestimmung des Gases möglich.

Chlornatrium	1,70167 Th.
Chlorkalium	0,04304 -
Chlorcalcium	0,81876 -
Chlormagnesium	0,22558 -
Schwefelsauren Kalk	0,12433 -
	<hr/> 2,91338.

Die Summe dieser Bestandtheile stimmt genügend mit einem directen Versuch, bei welchem 100 Th. Wasser 2,94905 Th. scharf getrockneten und 2,86453 Th. bis zum anfangenden Glühen erhitzten Rückstand gaben. Der erstere Rückstand mußte nämlich noch Wasser enthalten, und in dem zweiten schon ein Theil des Chlormagnesiums zersetzt worden seyn ¹⁾).

XIV. Höhenbestimmungen im Kaukasus.

In seiner im verwichenen Jahre erschienenen Dissertation ²⁾ giebt Hr. Sawitsch folgende von ihm auf trigonometrischem Wege festgestellte Werthe der Höhe und geogr. Lage einiger der vorzüglichsten Punkte im Kaukasus.

	Höhe über dem Asowschen Meere		Nördliche Breite	Länge östlich von Stawropol.
	engl. Fufs	Par. Fufs		
Elborus { westl. Kuppe	+18493	+17352	43° 21' 21"	0° 27' 4"
{ östl. Kuppe	+18421	+17285	43 21 0	0 27 44
Anonymus	+16913	+15870	43 3 13	1 13 32
Kasbek	+16532	+15514	42 42 3	2 31 52
Beschtau	+ 4595	+ 4312	44 6 5	1 2 8
Kaspisches Meer	— 80	— 75		

1) Zum Schluß stellt der Verfasser noch einen Vergleich an zwischen diesem Wasser und dem des Todten Meeres, hinsichtlich dessen wir jedoch hier auf die Resultate seiner Analyse im Bd. IX dieser Annalen, S. 177 verweisen wollen.

2) Ueber die Höhe des Kaspischen Meeres und der Hauptspitzen des Kaukasischen Gebirges. (Dorpat 1839.)

Die Länge von Stawropol ist, nach Wisniewski, = 39° 39' 31" östl. von Paris. — Aus einer brieflichen Mittheilung des Hrn. S. an Hrn. v. Humboldt fügen wir noch hinzu, daß die Mineralquelle *Narsan*, ein kalter Säuerling, der in Rußland sehr beliebt ist, und deshalb in St. Petersburg schon seit Jahren künstlich bereitet wird, nach Hrn. S's. Messung 10 bis 11 Tois. unterhalb der Festung *Kislowodsk* liegt, die eine Höhe von 400 Toisen über dem Asowschen Meere hat.

XV. Höhe des Argæus.

Der Argæus (jetzt *Ardschisch*) ist ein erloschener Vulkan, der sich unter $38\frac{1}{2}^{\circ}$ N. Br., an der Nordseite des Taurus, isolirt aus der Hochebene von Kaïsarieh (Caesarea) erhebt und mit ewigem Schnee bedeckt ist. Hr. W. J. Hamilton, der diesen Berg im Juli 1837 erstieg und auf der Spitze des Kegels dicht an einander zwei mächtige Kratere antraf, setzt die Höhe desselben nach einem Mittel aus zwei barometrischen Messungen auf 13100 engl. F. (12290 Par. F.) über dem Meer und 8900 engl. F. über der Stadt Caesarea. Die Schneegränze fand er in 10300 engl. F. (9660 Par. F.) Höhe. (*Journ. of the geogr. Journ. Vol. VIII p. 151.*) — [Der Argæus ist also nicht so hoch wie der *Demavend*, der nach der schon Ann. Bd. XXXXII S. 592 erwähnten Messung des Hrn. T. Thomson eine Höhe von 14700 engl. (13790 Par.) Fuß haben soll. (*J. of the geogr. Soc. Vol. VIII p. 112.*) Beide Messungen können übrigens nur als erste Annäherungen betrachtet werden, da sie auf einmaligen Barometer-Ablesungen ohne correspondirende Beobachtungen beruhen.]

I. *Tabellarische Uebersicht der Gase und Dämpfe,
nach ihrer Zusammensetzung, Verdichtung
und Dichtigkeit.*

Die nachstehende Tafel ist als eine verbesserte Auflage von der im Bd. XVII S. 529 dieser Annalen zu betrachten, und gewährt im Vergleich zu dieser einen Ueberblick von den Fortschritten der Volumentheorie in den letzten zehn Jahren. Zum allgemeinen Verständniß derselben sey Folgendes bemerkt.

Spalte I nennt die als gasförmig vorausgesetzten Substanzen in alphabetischer Ordnung. Verschiedene derselben sind unter mehrern Namen aufgeführt; eingeklammerte Zahlen neben denselben weisen dann auf die Synonyme hin. Die Zahlen unter einigen Namen bezeichnen die Zusammensetzung einer Substanz aus zwei andern; sie sind die Commentare zu den daneben stehenden Formeln in *Spalte II*.

Spalte II giebt die Zusammensetzung der Gase an. In einigen Fällen ist bloß die empirische Formel oder die Summe der Bestandtheile aufgeführt, in andern die theoretische oder die Art, wie man sich die Elemente angeordnet denkt, in noch andern sowohl jene als diese, und zuweilen die letztere nach zweierlei Ansichten. Die Symbole haben, was die durch sie bezeichneten Elemente betrifft, die gewöhnliche Bedeutung, drücken jedoch nicht Atome, sondern *Volume* oder *Maafse* aus. In der Regel ist von jedem Bestandtheil unmittelbar dasjenige Volum angegeben, mit welchem er in Einem Volum der Verbindung enthalten ist. Nur in einigen Fällen, z. B. No. 15 bis 18, sind, um die Analogie in der Zusammensetzung verschiedener Substanzen leichter über-

blicken zu lassen, die in Einem Volum der Verbindung enthaltenen Volume der Bestandtheile nicht einzeln auf die kleinste Zahl gebracht, sondern ihre Summe durch einen gemeinschaftlichen Bruch multiplicirt. In solchen Fällen ist das Ganze eingeklammert. Die Bedeutung der Formeln kann übrigens keinem Mißverständniß unterliegen. Die Zahlen hinter den Symbolen beziehen sich bloß auf die, denen sie unmittelbar angehängt sind; die vor denselben gelten für alle folgenden bis zu Ende der Formel oder wenigstens bis zum nächsten Pluszeichen.

Spalte III zeigt die Verdichtung, ausgedrückt in ganzen Zahlen. Wenn die Formel kein Pluszeichen enthält, so bezieht sich die Verdichtung auf die Summe der letzten Bestandtheile; schließt sie dagegen ein solches Zeichen ein, so ist mit der Verdichtung die in Bezug auf die näheren Bestandtheile gemeint ¹⁾. In der Regel ist die Verdichtung eine positive; sie kann indeß auch eine *negative*, eine *Verdünnung* seyn, d. h. die Summe der Volume der Bestandtheile kleiner als das Volum der Verbindung ausfallen. Einen solchen Fall stellt das Quecksilbersulfid (Zinnober) dar.

Spalte IV sagt, wie viel von dem, was man gewöhnlich ein Atomgewicht nennt, auf ein Volum kommt. Durch die in dieser Spalte stehende ganze oder gebrochene Zahl ist der Werth der Symbole in den Formeln der Spalte II bestimmt. Die Zahl 1 bei *Kohle*, *Wasserstoff*, *Sauerstoff* z. B. zeigt an, daß für diese Körper Ein Atom und Ein Volum einerlei sind, mithin die Symbole C, H, O ihre gewöhnliche Bedeutung haben; dagegen sagen die Zahlen 2 beim *Phosphor*, 3 beim *Schwefel*, $\frac{1}{2}$ beim *Quecksilber*, daß die Volume P zwei Mal, S drei Mal und Hg ein halb Mal so schwer als die durch dieselben Symbole bezeichneten Atome sind.

Als Beispiel zum besseren Verständniß des bisher Gesagten diene der *Holzgeist* No. 139. Die daneben-

1) Als welche indeß oft die elementaren Bestandtheile binärer Verbindungen angesehen wurden.

stehende Zahl (171^b) verweist auf *Methyloxydhydrat* als Synonym, und die Formel in Spalte II sagt, daß in Einem Maafs Holzgeistdampf enthalten sind $\frac{1}{2}$ Maafs *Kohlengas*, 2 Maafs *Wasserstoffgas* und $\frac{1}{2}$ Maafs *Sauerstoffgas*, also in Summa 3 Maafs Bestandtheile. Die Summe dieser ist demnach verdichtet im Verhältniß wie 3 : 1, wie Spalte III näher angiebt. Die zunächst unter dem Worte *Holzgeist* stehende Zahlenreihe $\frac{1}{2}(171) + \frac{1}{2}(249)$ bedeutet, daß 1 Maafs Holzgeistdampf als bestehend aus $\frac{1}{2}$ Maafs *Methyloxyd* (No. 171) und $\frac{1}{2}$ Maafs *Wasserdampf* (No. 249) angesehen werden kann, und diese näheren Bestandtheile, da die Summe ihrer Volume gleich ist Einem Maafse oder gleich dem Volum der Verbindung, sich ohne Verdichtung verbunden haben, wie in der Spalte III durch das Verhältniß 1 : 1 ausgedrückt ist. Die Formel in Spalte II sagt dasselbe, sobald man die Bedeutung ihrer Glieder kennt, zeigt aber überdiess, wie viel Maafs von den entfernteren Bestandtheilen in jedem Maafs der näheren enthalten sind. Die zweite Zahlenreihe (165) + (249), wie die entsprechende Formel in Spalte II, lehrt, daß sich Ein Maafs *Holzgeistdampf* auch als zusammengesetzt aus 1 Maafs *Methylen* und 1 Maafs *Wasserdampf* betrachten läßt. Nach dieser von den meisten Chemikern jetzt verlassenen Ansicht sind demnach 2 Maafs nähere Bestandtheile in 1 Maafs der Verbindung, und die Verdichtung der Summe dieser Bestandtheile steht also im Verhältniß 2 : 1, wie Spalte III angiebt. Spalte IV endlich sagt, daß Ein Maafs Holzgeistdampf Einem Viertel-Atome Holzgeist entspricht.

Spalte V enthält die Dichtigkeit oder das specifische Gewicht der Gase, berechnet aus den Atomgewichten. Es sind nämlich die Atomgewichte erstlich dividirt durch 100, dann multiplicirt mit der in Spalte IV stehenden Zahl und mit 1,1026, dem specifischen Gewicht des Sauerstoffgases gegen das der atmosphärischen Luft

gleich Eins. Multiplicirt mit 1,299075 geben diese Zahlen das Gewicht von 1 Liter oder 1000 Cubikcentimetern des Gases, bei 0° und 0^m,76, in Grammen.

Spalte VI enthält die beobachtete Dichtigkeit. Bei Substanzen, die für gewöhnlich starr oder flüssig sind, wurden sie meist nach dem in d. Ann. Bd. XXXXI S. 449 und Bd. XXXXVI S. 336 näher auseinandergesetzten Dumas'schen Verfahren bestimmt, bei einigen nach dem Gay-Lussac'schen (S. Seite 423).

Spalte VII nennt den Beobachter und den Ort, wo seine Wägung beschrieben. Die Abkürzung der Namen hat folgende Bedeutung:

Ber.	Berard	Gay.	Gay-Lussac
Bin.	Bineau	Gay.et Thn. .	Gay-Lussac et Thénard
Brz.	Berzelius	Hnr.	Henry
Bz. et Dl. .	Berzelius u. Dulong	Hml.	Himly
Bt. et Ar. .	Biot et Arago	Jacq.	Jacquelain
Bss.	Boussingault	Kn.	Kane
Bns.	Bunsen	Lb.	Liebig
Cah.	Cahours	Lb. et Plz. .	Liebig et Pelouze
Cln.	Colin	Mlg.	Malaguti
Crb.	Couërbe	Mss.	Masson
Crk.	Cruikshank	Mt.	Mitscherlich
D'Arc. . . .	F. D'Arcet	Pr.	Piria
H. Dv. . . .	H. Davy	Rgn.	Regnault
J. Dv. . . .	J. Davy	H. Rs. . . .	H. Rose
Dm.	Dumas	Sss.	Saussure
Dm. et Plg. .	Dumas et Peligot	Thn.	Thénard
Ettl.	Eutling	Thms. . . .	Thomson
Frd.	Faraday	Wlt.	Walter
Fhl.	Fehling	Wdm. et Sch. .	Weidmann et Schweizer
Frm.	Frémy		

Von den Buchstaben hinter den Namen bezeichnen:

- A. Diese Annalen
- A. C. *Ann. de chimie et de physique*
- A. Ch. *Ann. de chimie*
- A. P. *Ann. d. Pharmacie*
- B. B. *Bibl. Britann.*
- C. R. *Comptes rendus hebdom. de l'acad.*

- M. A. *Mém. d'Arcueil*
 M. I. *Mém. de l'Institut*
 P. T. *Philosoph. Transactions*
 R. P. C. . . . *Recherch. physico-chimiques*
 S. J. Schweigg. Journ.
 T. C. Dumas, *Traité de chimie*.

Die Zahlen in dieser Spalte geben Band oder Jahrgang und Seite an.

Spalte VIII giebt für diejenigen Substanzen, welche für gewöhnlich flüssig sind oder durch zweckmäßige Anwendung von Druck und Temperatur in den flüssigen Zustand versetzt werden können, den Siedpunkt an, ausgedrückt in Centesimalgraden. Wenn der Barometerstand dabei beobachtet worden, ist er hinter einem Semicolon angegeben, gewöhnlich in Millimetern, bei einigen der permanenteren Gase in Atmosphären (Atm.) Wo diese Angabe fehlt hat man einen Luftdruck von ungefähr 760 Millimetern vorauszusetzen. Ein Fragezeichen bedeutet, daß der Siedpunkt noch nicht bestimmt worden ist. Der Siedpunkt ist übrigens, wie bekannt, die niedrigste Temperatur, bei welcher die Spannkraft eines Gases einem bestimmten Druck (gewöhnlich dem Druck der Atmosphäre) das Gleichgewicht hält. Unterhalb dieses Punkts und unter einem größeren Druck, als bei welchen er bestimmt worden, sind natürlich die specifischen Gewichte in Spalte V und VI eingebilddete.

Spalte IX endlich giebt das specifische Gewicht der in Spalte I aufgeführten Substanzen im flüssigen oder starren Zustand, wenn sie desselben fähig sind, und lehrt, unter welchen Umständen dieselben *gasig*, *flüssig* oder *starr* sind. Ist eine solche in gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck *gasförmig*, so steht hier das Zeichen \odot ; hat man sie durch Erniedrigung der Temperatur oder Erhöhung des Drucks bereits in den flüssigen Zustand versetzt und zugleich diese Elemente näher bestimmt, so findet man sie durch den Siedpunkt angegeben. Ist sie dagegen unter den gewöhnlichen Umstän-

den *flüssig*, so ist dies bloß durch Angabe des specifischen Gewichts der Flüssigkeit, nebst der Temperatur in Centigraden, bei welcher es beobachtet worden, ausgedrückt. Weist man nur das die Flüssigkeit schwerer oder leichter als Wasser ist, so steht 1, . . . oder 0, . . . Ist endlich das specifische Gewicht noch ganz unbekannt, so findet man ein Fragezeichen. Die in gewöhnlicher Temperatur *starren* Substanzen sind mit * bezeichnet.

Die specifischen Gewichte in dieser Spalte beziehen sich auf das des Wassers gleich Eins. Wollte man sie auf das der Luft, bei 0° und 760 Mm. Druck, beziehen, also auf gleiche Einheit mit denen in Spalte V und VI, so müßte man sie durch 0,001299075 dividiren. Letztere Zahl ist das specifische Gewicht der Luft, unter genannten Umständen gegen das des Wassers bei +4°,0 C., dem Punkt seiner größten Dichtigkeit. Die angeführten specifischen Gewichte der Flüssigkeiten sind indeß wohl fast immer gegen Wasser von gleicher Temperatur mit diesen bestimmt worden.

Dividirt man das specifische Gewicht f einer Substanz im flüssigen oder starren Zustand durch ihr specifisches Gewicht g im gasigen Zustand, multiplicirt mit 0,001299075, dem specifischen Gewicht der Luft bei 0° und 0^m,76 gegen das des Wassers bei 4° C., oder, anders gesagt, berechnet man:

$$\frac{f}{g} \cdot \frac{1000}{1,299075},$$

so findet man, wie viel Ein Maafs der Substanz im flüssigen oder starren Zustand, von der Temperatur, bei welcher f bestimmt worden, an Maassen Gas bei 0° und 0^m,76 liefern würde.

Für Wasser fände man dadurch:

$$\frac{1,000}{0,6201} \cdot \frac{1000}{1,299075} = 1241,4.$$

Wünschte man die Zahl von Maassen zu kennen, welche die Substanz an Gas von t° und 0^m,76 liefern

würde, so hätte man die Zahl 1,299075 durch $(1+0,00365t)$ zu dividiren.

Für Wasser von 4° C. fände man, wenn z. B. $t=100^{\circ}$:

$$\frac{1,000}{0,6201} \cdot \frac{1000 \times 1,365}{1,299075} = 1694,5.$$

Da ein Cubikcentimeter Wasser von der Temperatur 4° C. ein Gramm wiegt, so sind zugleich 1241,4 und 1694,5 die Mengen der Cubikcentimeter Gas, die, unter den genannten Umständen, von einem Gramm Wasser geliefert werden. Dasselbe gilt für jede andere Substanz, wenn man den ersten Theil der Gleichung durch f , d. h., durch das Gewicht eines Cubikcentimeters der Substanz dividirt. Hierauf beruht das Gay - Lussac'sche Verfahren zur Bestimmung der Dichtigkeit von Dämpfen.

Die Quotienten $\frac{f}{g}$ für verschiedene Substanzen scheinen, wenigstens annähernd, in einfachen Verhältnissen zu stehen, wie Gay-Lussac's Versuche (A. C. 2; 135) und auch das schon in Ann. Bd. XIX S. 126 erwähnte Verhältniß vom Jod und Quecksilber vermuthen lassen.

Die in Spalte I genannten Substanzen sind von dreierlei Art: 1) *Ganz hypothetisch*, solche, die man bisher noch nicht mit Sicherheit isolirt hat, wie das *Fluor*, oder die angenommen worden, wie das *Acetyl*, um sich die Zusammensetzung anderer Substanzen zu erklären. Diese erkennt man daran, daß in den vier letzten Spalten nichts über sie bemerkt ist; natürlich sind die Angaben in den übrigen Spalten auch nur hypothetisch. 2) *Wirklich dargestellt, aber noch nicht in Gasgestalt versetzt und gewägt*, entweder, weil dies mit den jetzt bekannten Mitteln nicht möglich ist, wie bei der *Kohle*, oder, weil man es bisher unterlassen hat, wie beim *Bromwasserstoffäther*. Das Kennzeichen dieser ist die Angabe ihres Aggregatzustandes in Spalte IX, bei Leerheit der Spalten VI, VII, VIII; begreiflicherweise sind die Angaben in den übrigen Spalten ebenfalls hypothetisch. 3) *Dargestellt und in Gasgestalt gewägt*; bei diesen sind alle Spalten ausgefüllt.

Das Uebrige findet sich in speciellen Erläuterungen am Schlusse dieser Tafel.

I. Namen der Gase.	II. Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	III. Verdich- tung.	IV. At. auf 1 Vol.
1. Aceton (109. 162)			
2. Acetyl (24)	$C H_3$	5 : 1	1
3. Acetylbromid (65)	$\frac{1}{2} C_2 H_3 + \frac{1}{2} Br$	1 : 1	1
4. Acetylchlorid (78)	$\frac{1}{2} C_2 H_3 + \frac{1}{2} Cl$	1 : 1	1
5 ^a . Acetylhyperchlorid	$\frac{1}{2} C_2 H_3 + \frac{3}{2} Cl$	2 : 1	1
5 ^b . dito dito (16)	$\frac{1}{2} C_2 H_3 + \frac{3}{2} Cl$	2 : 1	1
6. Acetyljodid (132)	$\frac{1}{2} C_2 H_3 + \frac{1}{2} J$	1 : 1	1
7. Acetyloxyd	$C_2 H_3 + \frac{1}{2} O$	3 : 2	1
8. Acetylsäure (110)	$C_2 H_3 + \frac{3}{2} O$	5 : 2	1
9. Aether (21)	$C_2 H_5 O_{\frac{1}{2}}$	15 : 2	1
2(103) + (249)	$2 CH_2 + HO_2$	3 : 1	1
10. Aetherin (103. 185)			
11. Aetherol (253. 254)			
12. Aethyl	$C_2 H_5$	7 : 1	1
13. Aethylbromid (68)	$\frac{1}{2} C_2 H_5 + \frac{1}{2} Br$	1 : 1	1
14. Aethylchlorid (88)	$\frac{1}{2} C_2 H_5 + \frac{1}{2} Cl$	1 : 1	1
	$(\frac{1}{2} C_2 H_5, Cl)$	4 : 1	1
15. Aethylchloridid. A.	$(\frac{1}{2} C_2 H_4 Cl_2)$	4 : 1	1
16. dito dito B. (5 ^b)	$(\frac{1}{2} C_2 H_3 Cl_3)$	4 : 1	1
17. dito dito C. (121)	$(\frac{1}{2} C_2 H_2 Cl_4)$	4 : 1	1
18. dito dito D.	$(\frac{1}{2} C_2 H Cl_5)$	4 : 1	1
19. Aethylcyanid (98)	$\frac{1}{2} C_2 H_3 + \frac{1}{2} Cy$	1 : 1	1
20. Aethyljodid (135)	$\frac{1}{2} C_2 H_3 + \frac{1}{2} J$	1 : 1	1
21. Aethyloxyd (9)	$C_2 H_5 + \frac{1}{2} O$	3 : 2	1
22. Aethylsulfid	$C_2 H_5 + \frac{1}{8} S$	7 : 6	1
23. Aldehyd	$CH_2 O_{\frac{1}{2}}$	7 : 2	1
$\frac{1}{2}(7) + \frac{1}{2}(249)$	$\frac{1}{2} C_2 H_3 O_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2} H O_{\frac{1}{2}}$	1 : 1	1
24. Aldehyden (2)			
25. Alkarsin	$C_2 H_6 As_4$	17 : 2	1

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit beobacht.	berechnet.	Beobachter.	Siedpunkt C°.	Gewöhl. Zustand. Spec. Gewicht.
1,89198				
3,64268	3,691	Rgn. A. 37 ; 86	?	⊙
2,16616	2,116	Rgn. A. 37 ; 83	— 17	⊙
4,60648	4,697	Rgn. A. C. 69 ; 154	115	1,422 ; 17,0
4,60648	4,530	Rgn. A. C. 71 ; 364	75	1,372 ; 16,0
5,29655	4,78	Rgn. A. 37 ; 90	?	?
2,44328				
3,54588				
2,58088	2,586	Gay. A. C. 1 ; 218 u. 2 ; 135	35,7 ; 760	0,7119 ; 24,8
2,02958				
3,71148			?	?
2,23496	2,219	Thn. M. A. 1 ; 121	11°	0,874 ; 5,0
3,42072	3,478	Rgn. A. C. 71 ; 358	64	1,174 ; 17,0
4,60649	4,530	Rgn. A. C. 71 ; 364	75	1,372 ; 16,0
5,79225	5,799	Rgn. A. C. 71 ; 366	102	1,530 ; 17,0
6,97801	6,975	Rgn. A. C. 71 ; 369	146	1,644
1,92419			82 ; 787	0,787 ; 15,0
5,36535	5,4749	Gay. A. C. 2 ; 218	64,5	1,9206 ; 22,3
3,13860	3,100	Rgn. A. C. 71 ; 389	73	0,825 ; 20
1,53169	1,532	Lb. A. 36 ; 285	21,8	0,790 ; 18,0
7,28106	7,185	Bns. A. 40 ; 232. Dm. A. P. 27 ; 150	150	1,462 ; 15,0

I.	II.	III.	IV.
Namen der Gase.	Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	Verdich- tung.	At.auf 1 Vol.
26. Alkohol	$\text{CH}_3 \text{O}_4$.	9 : 2	} $\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}(21) + \frac{1}{2}(249)$	$\frac{1}{2} \text{C}_2 \text{H}_5 \text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{HO}_4$	1 : 1	
(103) + (249)	$\text{CH}_2 + \text{HO}_4$	2 : 1	
27. Ameisenäther	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{O}$	11 : 2	} $\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}(21) + \frac{1}{2}(28)$	$\frac{1}{2} \text{C}_2 \text{H}_5 \text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{CHO}_2$	1 : 1	
28. Ameisensäure, wasserfr. (124)	CHO_2	7 : 2	} $\frac{1}{4}$
29. Ameisensäure, Hydrat	$\text{C}_4 \text{HO}$	5 : 2	
$\frac{1}{2}(28) + \frac{1}{2}(249)$	$\frac{1}{2} \text{CHO}_2 + \frac{1}{2} \text{HO}_4$	1 : 1	} $\frac{1}{4}$
30. Amilen	$\text{C}_5 \text{H}_{10}$	15 : 1	
31. Ammoniak	$\frac{1}{2} \text{N} + \frac{3}{2} \text{H}$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
32. Amm. chlorwasserstoffs.	$\frac{1}{2} \text{N}_4 \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_4 \text{H}_4$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
33. Amm. cyanwasserstoffs.	$\frac{1}{2} \text{N}_4 \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Cy}_4 \text{H}_4$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
34. Amm. kohlens. neutr.	$\frac{2}{3} \text{N}_4 \text{H}_2 + \frac{1}{3} \text{C}_4 \text{O}$	1 : 1	$\frac{1}{6}$
35. Amm. schwefelwasserst. saur.	$\frac{1}{2} \text{N}_4 \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{HS}_4$	1 : 1	$\frac{1}{6}$
36. Amm. schwefelwasserst. neutr.	$\frac{2}{3} \text{N}_4 \text{H}_2 + \frac{1}{3} \text{HS}_4$	1 : 1	$\frac{1}{6}$
37. Amm. tellurwasserst.	$\frac{1}{2} \text{N}_4 \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{HT}_4$	1 : 1	$\frac{1}{6}$
38. Amyl	$\text{C}_5 \text{H}_{12}$	8 : 1	$\frac{1}{4}$
39. Amyloxyd	$\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{O}_4$	33 : 4	$\frac{1}{4}$
40. Amyloxydhydrat (125)	$\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{HO}_4$	3 : 2	} $\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}(30) + (249)$	$\frac{1}{2} \text{C}_5 \text{H}_{10} + \text{HO}_4$	3 : 2	
41. Amyljodid	$\text{C}_5 \text{H}_{12} \text{J}_4$	17 : 2	} $\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}(30) + (134)$	$\frac{1}{2} \text{C}_5 \text{H}_{10} + \text{H}_4 \text{J}_4$	3 : 2	
42. Antimon	Sb		2
43. Antimonchlorür	$\frac{1}{4} \text{Sb} + \frac{6}{4} \text{Cl}$	7 : 4	$\frac{1}{4}$
44. Antimonwasserstoff	$\frac{1}{4} \text{Sb} + \frac{6}{4} \text{H}$	7 : 4	$\frac{1}{4}$
45. Arsen	As		2
46. Arsenchlorür	$\frac{1}{4} \text{As} + \frac{6}{4} \text{Cl}$	7 : 4	$\frac{1}{4}$
47. Arsenige Säure	As + 3 O	4 : 1	1
48. Arsenjodür	$\frac{1}{4} \text{As} + \frac{6}{4} \text{J}$	7 : 4	$\frac{1}{4}$

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit beobacht.	Dichtigkeit berechnet.	Beobachter.	Siedpunkt C°.	Gewöhnl. Zustand Spec. Gewicht.
1,60049	1,6133	Gay. A. C. 1 ; 218 u. 2 ; 135	78°,4; 760	0,79235 ; 17,9
2,57318	2,593	Lb. A. P. 16 ; 170	53,4 ; 750	0,912
2,56549				
1,59279	1,5	Bin. A. C. 68 ; 420	100 ; 761	1,2353
4,90195	5,061	Cah. A. C. 70 ; 95	160	0,
0,59120	0,5967	Bt. u. Ar. M. I. 1806. 320	0 ; 5 Atm.	⊙
0,92288	0,89	Bin. A. C. 68 ; 440		*
0,76749	0,8021	Bin. A. C. 70 ; 263		*
0,90213	0,8992	H. Rs. A. 46 ; 363		*
0,88451	0,9011	Bin. A. C. 68 ; 436		*
0,78674	0,7848?	Bin. A. C. 70 ; 262		*
2,54105		Bin. A. C. 68 ; 438		*
2,48537				
2,76102				
3,07107	3,147	Dm.A.34;338. Cah.A.C.70;83	132,0; 760	0,8184 ; 15
6,83593	6,675	Cah. A. C. 70 ; 97	120 ; 760	1,
17,78388				* 6,70
8,10647	7,8	Mt. A. 29 ; 226		*
4,54917				⊙
10,36536	10,65	Mt. A. 29 ; 218		* 5,76
6,25183	6,3006	Dm. A. 9 ; 316	132	1,
13,67316	13,85	Mt. A. 29 ; 222		* 3,70 ; 4
15,64300	16,1	Mt. A. 29 ; 222		*

I. Namen der Gase.	II. Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	III. Verdich- tung.	IV. At. auf Vol.
49. Arsenwasserstoff	$\frac{1}{4}\text{As} + \frac{3}{4}\text{H}$	7 : 4	$\frac{1}{4}$
50. Atmosphärische Luft			
51. Benzin	C_3H_8	6 : 1	$\frac{1}{4}$
52. Benzoëäther $\frac{1}{2}(21) + \frac{1}{2}(53)$	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}$ $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$	21 : 2 1 : 1	$\frac{1}{4}$
53. Benzoësäure, wasserfr.	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$	27 : 2	$\frac{1}{4}$
54. Benzoësäure, krystall. (51) + (147)	$\frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3 + \frac{1}{2}\text{HO}_2$ $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{C}_4\text{O}$	1 : 1 2 : 1	$\frac{1}{4}$
55. Bernsteinäther (21) + (56)	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4 + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	13 : 1 2 : 1	$\frac{1}{4}$
56. Bernsteinsäure, wasserfr.	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	11 : 2	$\frac{1}{2}$
57. Bicarbutet (243)	C_3H_3	6 : 1	$\frac{1}{3}$
58. Bor	B		1
59. Borchlorid	$\frac{1}{4}\text{B} + \frac{3}{4}\text{Cl}$	7 : 4	$\frac{1}{4}$
60. Borfluorid	$\frac{1}{4}\text{B} + \frac{3}{4}\text{F}$	7 : 4	$\frac{1}{4}$
61. Brenzschleimäther $\frac{1}{2}(21) + \frac{1}{2}(62)$	$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2$ $\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$	9 : 1 1 : 1	$\frac{1}{4}$
62. Brenzschleimsäure	$\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2$	21 : 2	$\frac{1}{4}$
63. Brom	Br		1
64. Bromätherin (104)			
65. Bromaldehyden (3)			
66. Bromoform (118)			
67. Bromwasserstoff	$\frac{1}{2}\text{H} + \frac{1}{2}\text{Br}$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
68. Bromwasserstoffäther (13)	$\text{CH}_2 + \text{H}_4\text{Br}_4$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
69. Brom-Phosphor-Wasserst. (202)	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{P}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_4\text{Br}_4$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
70. Caoutchin	C_5H_8	13 : 1	$\frac{1}{4}$
71. Ceten	C_8H_{16}	24 : 1	$\frac{1}{4}$
72. Cetyl	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}$	49 : 1	$\frac{1}{4}$

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit beobacht.	berechnet.	Beobachter.	Siedpunkt C°.	Gewöhl. Zustand. Spec. Gew.
2,69454	2,695	Dm. A. 9 ; 312		⊙
1,00000	1,000			⊙
2,73477	2,77	Mt. A. 29 ; 234	86	0,85
5,23915	5,409	Dm. A. 12 ; 444	209	1,0539 ; 10,0
7,89743	.			
4,25877	4,27	Mt. A. 29 ; 235	245	* 0,657
6,05796	6,22	D'Arc. A. 36 ; 85	214	1,036 ; 15
3,47708				
2,73477	2,752	Frd. A. 5 ; 309	85,5	0,85 ; 15
1,59934				* 1, . . .
4,03532	3,942	Dm. A. 9 ; 429		⊙
2,30824	2,3124	Dm. A. 9 ; 432		⊙
4,87886	4,859	Mlg. A. C. 64 : 281	209 ; 756	*
7,17685				
5,39337	5,54	Mt. A. 29 ; 217	47	2,966
2,73109				⊙
3,71148			?	?
1,95784		Bin. A. C. 68 ; 430	30 ?	*
4,76435	4,461	Hml. (De Caoutchouk p. 61)	171,5	0,842 ; 15
7,84312	8,007	Dm. et Plg. A. C. 62 ; 10	275	0, . . . ?
15,75504				

I. Namen der Gase.	II. Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	III. Verdich- tung.	IV. Auf 1 Vol.
73. Chlor	Cl		1
74. Chloräthreal	$C_2H_4ClO_4$	15 : 2	$\frac{1}{4}$
75. Chlorätherin (105)			
76. Chloral	$CH_3Cl_2O_4$	7 : 2	$\frac{1}{4}$
77. Chloralhydrat	$\frac{1}{2}CH_3Cl_2O_4 + \frac{1}{2}HO_4$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
	$\frac{1}{4}CHCl_2 + \frac{1}{4}CHO_2$	1 : 2	
78. Chloraldehyden (4)			
79. Chlorbenzid	$C_3H_3Cl_2$	15 : 2	$\frac{1}{4}$
80. Chlorkohlensäure	$CClO_2$	7 : 2	$\frac{1}{2}$
81. Chlorkohlensäureäther	$C_2H_2Cl_2O$	11 : 2	$\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}(21) + \frac{1}{2}(80)$	$\frac{1}{2}C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}CClO_2$	1 : 1	
82. Chlorkohlenstoff (143. 144. 145)			
83. Chloroform (122)			
84. Chloroxyd	$\left\{ \begin{array}{l} Cl + \frac{1}{2}O ? \\ \frac{1}{2}Cl + O ? \end{array} \right.$	3 : 2	$\frac{1}{4}$
		3 : 2	$\frac{1}{4}$
85. Chlorschwefelsäure	S_4OCl	13 : 6	$\frac{1}{4}$
(227.) + (73)	$S_4O + Cl$	1 : 1	
86. Chlorwasserstoff	$\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}Cl$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
87. dito dito wasserhalt.	$\frac{1}{9}H_2Cl_2 + \frac{8}{9}HO_2$	1 : 1	$\frac{1}{36}$
88. Chlorwasserstoffäther (14)	$CH_2 + H_2Cl_2$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
89. Chlor-Phosphor-Wasserstoff (203)	$\frac{1}{2}H_2P_2 + \frac{1}{2}H_2Cl_2$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
90. Chrom	Cr		1
91. Chromoxychlorid	Cr_2OCl	5 : 2	$\frac{1}{2}$
92. Citren (Citronyl)	C_5H_6	13 : 2	$\frac{1}{4}$
93. Cyan	$C + N$	2 : 1	1
94. Cyanbromür	$\frac{1}{2}CN + \frac{1}{2}Br$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
95. Cyanchlorür	$\frac{1}{2}CN + \frac{1}{2}Cl$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
96. dito starres	$\frac{3}{2}CN + \frac{3}{2}Cl$	3 : 1	$\frac{3}{4}$
97. Cyanwasserstoff	$\frac{1}{2}CN + \frac{1}{2}H$	1 : 1	$\frac{1}{2}$

V.		VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit			Beobachter.	Siedpunkt	Gewöhnl.
beobacht.	berechnet.			C°.	Zustand
					Spec. Gew.
2,44033	2,47	Gay. et Thn. R. P. C. 2 ; 125	15,5; 4 At.	⊙	
4,95241	4,93	D'Arc. A. C. 66 ; 108	180	1, . . . ?	
5,08899	5,05	Dm. A. 31 ; 660	94	1,502 ; 18	
2,85454	2,76	Dm. A. 31 ; 662		*	
6,29206	6,37	Mt. A. 35 ; 374	210	1,457 ; 7,0	
4,93702					
3,75895	3,823	Dm. A. 31 ; 644	94 ; 773	1,133 ; 15	
2,99163	2,27	H. Dv. (Element. p. 213)	} 10; 40 At.	⊙	
2,32276		Gay. A. C. 1 ; 218			
4,65195	4,665	Rgn. A. C. 69 ; 174 (71 ; 445)	77,0	1,659 ; 20	
1,25456	1,2474	Bt. et Ar. M. I. 1806. 320	10 ; 40 At.	⊙	
0,69060		Bin. A. C. 68 ; 422	110	1, . . .	
2,23495	2,219	Thn. M. A. 1 ; 121	11	0,874 ; 5,0	
1,21958		Bin. A. C. 70 ; 431		⊙ ?	
3,87916				* 5,19 ?	
5,48251	{ 5,9	Wlt. A. 43 ; 159	118 ; 760	1,71 ; 21	
	{ 5,5	Dm. A. C. 68 ; 427			
4,76435	4,891	Cah. A. C. 70 ; 103	165	0,8569 ; 15	
1,81879	1,8064	Gay. A. Ch. 95 ; 177	7 ; 3,6 At.	⊙	
3,60608		Bin. A. C. 68 ; 426		*	
2,12956		Gay. A. Ch. 95 ; 210		⊙	
6,38868	6,35	Bin. A. C. 68 ; 425		*	
0,94379	0,9476	Gay. A. Ch. 95 ; 150		⊙	

I. Namen der Gase.	II. Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	III. Verdich- tung:	IV. At.auf 1 Vol.
98. Cyanwasserstoffäther (19)			
99. Ditetryl (205)			
100. Dumasin	$C_3H_8O_{\frac{1}{2}}$	27 : 2	$\frac{1}{4}$
101. Elaën (<i>Elaène</i>)	C_4H_8	12 : 1	$\frac{1}{4}$
102. Elaldehyd (3×23)	$C_3H_6O_{\frac{1}{2}}$	21 : 2	$\frac{1}{4}$
103. Elayl (10. 185)	CH_2	3 : 2	$\frac{1}{4}$
104. Elaylbromid (64)	$CH_2 + Br$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
(3) + (67)	$CH_2Br_{\frac{1}{2}} + H_2Br_{\frac{1}{2}}$	2 : 1	
105. Elaylchlorid (75. 127)	$CH_2 + Cl$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
(4) + (86)	$CH_2Cl_{\frac{1}{2}} + H_2Cl_{\frac{1}{2}}$	2 : 1	
106. Elaylchlorid B.	$CH_2 + Cl$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
107. Elayljodid (131)	$CH_2 + J$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
(6) + (134)	$CH_2J_{\frac{1}{2}} + H_2J_{\frac{1}{2}}$	2 : 1	
108. Essigäther	C_2H_4O	7 : 1	$\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}(21) + \frac{1}{2}(110)$	$\frac{1}{2}C_2H_5O_{\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}C_2H_3O_{\frac{1}{2}}$	1 : 1	
109. Essiggeist (162)	$C_2H_2O_{\frac{1}{2}}$	5 : 1	$\frac{1}{4}$
110. Essigsäure, wasserfr. (8)	$C_2H_3O_{\frac{1}{2}}$	13 : 2	$\frac{1}{4}$
(2) + $\frac{3}{2}$ (222)	$C_2H_3 + O_{\frac{1}{2}}$	2 : 1	
111. Essigsäure, Hydrat	$\frac{2}{3}C_2H_3O_{\frac{1}{2}} + \frac{2}{3}HO_{\frac{1}{2}}$	4 : 3	$\frac{1}{3}$
112. Fluor	F		1
113. Fluorwasserstoff	$\frac{1}{2}H + \frac{1}{2}F$	1 : 1	$\frac{1}{3}$
114. Formal ?	$(\frac{1}{3}C_4H_{10}O_3)$	17 : 3	$\frac{1}{8}$
115. Formomethylal	$(\frac{1}{3}C_4H_{10}O_3)$	17 : 3	
116. Formosal (Xylit ?)	$(\frac{1}{3}C_4H_{10}O_2)$	16 : 3	$\frac{1}{4}$
117. Formyl	CH	2 : 1	
118. Formylhyperbromid	$\frac{1}{2}CH + \frac{3}{2}Br$	2 : 1	$\frac{1}{4}$
119. Formylchlorid	CH + Cl	2 : 1	$\frac{1}{4}$
120. Formylhyperchlorür	CH + 2Cl	3 : 2	$\frac{1}{4}$
121. dito dito (17)	CH + 2Cl	3 : 2	$\frac{1}{4}$

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit berechnet.	beobacht.	Beobachter.	Siedpunkt C°.	Gewöhnl. Zustand Spec. Gew.
5,31565	5,204	Kn. A. 44 ; 496	120	0, . . .
3,92156	4,071	Frm. A. C. 65 ; 145	110	0, . . .
4,59507	4,5157	Fhl. A. P. 27 ; 321	94	0, . . .
0,98039	0,9852	Sss. A. Ch. 78 ; 63		⊙
6,37376	6,485	Rgn. A. 37 ; 85	129,5; 762	2,164 ; 21
3,42072	3,478	Rgn. A. 37 ; 79	82,5; 756	1,256 ; 12
3,42072	3,478	Rgn. A. C. 71 ; 358	64	1,174 ; 17
9,68150		Rgn. A. 37 ; 88		*
3,06338	3,067	Dm. A. 12 ; 444	74 ; 760	0,866 ; 7
2,02189	2,019	Dm. A. 26 ; 191	55,6	0,7921
3,54588				
2,77732	2,74	Dm. (Concours etc. p. 37)	120	1,063 ; 17
1,28894				
0,67887				
2,45565	2,408	Kn. A. P. 19 ; 177	38	
2,45565	2,51	Dm. (Concours etc. p. 34)	42 ; 761	0,8551
2,08812	1,824	Kn. A. P. 19 ; 181		
0,91159				
8,54585		Dm. A. 31 ; 654		2,10
3,35192	3,321	Rgn. A. C. 69 ; 156	35—40	1,250 ; 15
5,79225	5,767	Rgn. A. C. 69 ; 163	135	1,576 ; 19
5,79225	5,799	Rgn. A. C. 71 ; 366	102	1,530 ; 17
				29

I. Namen der Gase.	II. Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	III. Verdich- tung.	IV. At. auf 1 Vol.
122. Formylhyperchlorid	$\frac{1}{2}\text{CH} + \frac{3}{2}\text{Cl}$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
123. Formylhyperjodid (133)	$\frac{1}{2}\text{CH} + \frac{3}{2}\text{J}$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
124. Formylsäure (28)	$\text{CH} + \frac{1}{2}\text{O}$	5 : 2	$\frac{1}{2}$
125. Fuselöl der Kartoffeln (40)			
126. Fuselöl (187)			
127. Holländ. Flüssigkeit (75. 105)			
128. Holzäther (171)	CH_3O_2	9 : 2	$\frac{1}{2}$
2(165) + (249)	$2\text{C}_2\text{H} + \text{HO}_2$	3 : 1	
129. Holzgeist (171 ^b)	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2$	3 : 1	$\frac{1}{2}$
$\frac{1}{2}(171) + \frac{1}{2}(249)$	$\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{HO}_2$	1 : 1	
(165) + (249)	$\text{C}_2\text{H} + \text{HO}_2$	2 : 1	
130. Jod.	J		1
131. Jodätherin (107)			
132. Jodaldehyden (6)			
133. Jodoform (123)			
134. Jodwasserstoff	$\frac{1}{2}\text{H} + \frac{1}{2}\text{J}$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
135. Jodwasserstoffäther (20)	$\text{CH}_2 + \text{J}_2\text{H}_2$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
136. Jod-Phosphor-Wasserstoff	$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{P}_2 + \frac{1}{2}\text{J}_2\text{H}_2$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
137. Kamphen	C_9H_8	13 : 1	$\frac{1}{2}$
138. Kampher	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$	27 : 2	$\frac{1}{2}$
139. Kiesel	Si		1
140. Kieselchlorid	$\frac{1}{3}\text{Si} + 2\text{Cl}$	7 : 3	$\frac{1}{3}$
141. Kieselfluorid	$\frac{1}{3}\text{Si} + 2\text{F}$	7 : 3	$\frac{1}{3}$
142. Kohle	C		1
143. Kohlenchlorid	CCl_2	3 : 1	1
144. Kohlenhyperchlorür	CCl_3	4 : 1	1
145. Kohlenhyperchlorid	C_2Cl_2	5 : 2	$\frac{1}{2}$
146. Kohlenoxyd	$\frac{1}{2}\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}$	1 : 1	$\frac{1}{2}$

V.		VI.		VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit				Beobachter.	Siedpunkt	Gewöhnl.
berechnet.	beobacht.				C°.	Zustand.
						Spec. Gewicht.
4,11629	{ 4,199	Dm. A. 31 ; 653			60,8	1,480 ; 18
	{ 4,192	Lb. A. P. 16 ; 171				*
13,50746		Dm. A. 31 ; 655				
2,56549						
1,60050	1,624	Dm. A. 36 ; 100				⊙
1,11030	1,120	Dm. A. 36 ; 92			66,5;761	0,798 ; 20
8,70111	8,716	Dm. A. 9 ; 301			175—180	* 4,95
4,38496	4,346	Gay. A. Ch. 91 ; 16				⊙
5,36535	5,4749	Gay. A. C. 1 ; 218			64,5	1,9206 ; 22,3
2,78478		Bin. A. C. 68 ; 429				*
4,76435						
5,31565	{ 5,468	Dm. A. 26 ; 532			204	* 0,9857
	{ 5,337	Dm. T. C. V ; 63				*
3,05949						
5,90049	5,939	Dm. A. 9 ; 416			100—x	1, . . .
3,59771	3,600	Dm. A. 9 ; 419				⊙
0,84279						* 3,52 . .
5,72345	5,82	Rgn. A. C. 70 ; 106			120 (77)	1,553
8,16378	8,157	Rgn. A. C. 69 ; 166			182	* 2,0
5,30205	5,330	Rgn. A. C. 71 ; 384			78	1,599
0,97270	0,9678	Crk. Gillb. A. 9 ; 116				⊙

I. Namen der Gase.	II. Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	III. Verdich- tung.	IV. At. auf 1 Vol.
147. Kohlensäure	C_3O	3 : 2	$\frac{1}{2}$
148. Kohlensäureäther	$C_2H_{10}O_2$	9 : 1	} $\frac{1}{4}$
(21) + (147)	$C_2H_5O_2 + C_3O$	2 : 1	
149. Kohlensulfid (226)	$\frac{2}{3}C + \frac{2}{3}S$	5 : 6	$\frac{1}{2}$
150. Kohlenwasserstoff			
151. A	C_2H_4	6 : 1	
152. B	C_3H_4	13 : 2	
153. C	C_3H_4	7 : 1	
154. D	C_2H_4	15 : 2	
155. E	C_4H_4	8 : 1	
156. F	$(\frac{1}{2}C_{14}H_{22})$	36 : 5	
157. Menthen	C_5H_9	14 : 1	$\frac{1}{2}$
158. Mercaptan	CH_3S_2	25 : 6	} $\frac{1}{4}$
$\frac{1}{2}(22) + \frac{1}{2}(229)$	$\frac{1}{2}C_2H_5S_2 + \frac{1}{2}HS_2$	1 : 1	
(103) + (229)	$CH_2 + HS_2$	2 : 1	} $\frac{1}{2}$
159. Mesiten	C_2H_4O	7 : 1	
	$\frac{2}{3}CH_3O_2 + \frac{2}{3}C_2H_5O$	4 : 3	$\frac{1}{2}$
160. Mesityl	C_3H_5	8 : 1	$\frac{1}{2}$
161. Mesityloxyd	$C_3H_5O_2$	17 : 2	$\frac{1}{2}$
162. Mesityloxydhydrat (108)	$\frac{1}{2}C_3H_5O_2 + \frac{1}{2}HO_2$	1 : 1	} $\frac{1}{4}$
(163) + (249)	$C_3H_4 + HO_2$	3 : 2	
163. Mesitylen	C_3H_4	7 : 1	$\frac{1}{2}$
164. Methylal	C_2H_4O	13 : 2	$\frac{1}{2}$
165. Methylen	C_2H	3 : 2	$\frac{1}{2}$
166. Methylenchlorid	C_2HCl	5 : 2	$\frac{1}{2}$
167. Methyl	CH_3	4 : 1	$\frac{1}{2}$
168. Methylchlorid	$\frac{1}{2}CH_3 + \frac{1}{2}Cl$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
169. Methylfluorid	$\frac{1}{2}CH_3 + \frac{1}{2}F$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
170. Methyljodid	$\frac{1}{2}CH_3 + \frac{1}{2}J$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
171. Methyloxyd (128)	$CH_3 + \frac{1}{2}O$	3 : 2	$\frac{1}{2}$
171 ^b . Methyloxydhydrat (129)			
172. M. ameisensaur.	$\frac{1}{2}CH_3O_2 + \frac{1}{2}CHO_2$	1 : 1	$\frac{1}{2}$

V.		VI.		VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit				Beobachter.	Siedpunkt	Gewöhnl.
berechnet.	beobacht.				C°.	Zustand
						Spec. Gewicht.
1,52400	1,5245	Bz. et Dl. A. C. 15 ; 393			0 ; 36 At.	⊙
4,10488	4,243	Ettl. A. 39 ; 160			125	0, . . . ?
2,63945	{ 2,6447 2,668	Gay A. C. 1 ; 218 u. 2 ; 135. Crb. A. C. 61 ; 232.			46,6	1,269 : 15,1
1,96078	2,000	Crb. A. C. 69 ; 193			25 — 30 ?	0, . . . ?
2,38218	2,354	Crb. A. C. 69 ; 194			50	0,709 ; 14
2,80358	2,802	Crb. A. C. 69 ; 195			80 — 85	0,8022
3,22498	3,340	Crb. A. C. 69 ; 197			100	0,821
3,64638	3,765	Crb. A. C. 69 ; 199			135 — 140	0,835
2,66253	2,637	Crb. A. C. 69 ; 201			65 — 70	0,7524
4,83315	4,94	Wlt. A. 52 ; 338			163 ; 760	0,851 ; 21
2,15822	2,201 2,188	Lb. A. P. 16 ; 171 Rgn. A. C. 71 ; 391			{ 61 — 63 (758)	0,842 ; 15
3,06338	2,873	Wdm. et Sch. 43 ; 618			63	0,808
2,87237						
3,42367		Kn. A. 44 ; 476			120	0, . . . ?
2,02189	2,019	Dm. A. 26 ; 191			56,6	0,7921
2,80357	2,914	Cah. A. C. 70 ; 103			135,5	0, . . .
2,64199	2,625	Mlg. A. C. 70 ; 395			42,0; 761,5	0,8551
0,49020						
2,93053	3,012	Rgn. A. C. 71 ; 379			30,5	1,344 ; 18
1,04919						
1,74476	1,731	Dm. A. 36 ; 103				⊙
1,16907	1,186	Dm. A. 36 ; 138. Dm. A. C. 61 ; 194				⊙
4,87515	4,883	Dm. A. 36 ; 105			40 — 50	2,237 ; 22
1,60050	1,624	Dm. A. 36 ; 100				⊙
2,08300	2,084	Dm. A. 36 ; 119				0, . . .

I. Namen der Gase.	II. Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	III. Verdich- tung.	IV. At. auf IVol.
173. M. benzoësaure.	$\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
174. M. essigsaur.	$\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
175. M. salpeters.	$\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{NO}_2$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
176. M. schwefels.	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_2$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
177. Methyloxydid A	CH_2ClO_2	9 : 2	$\frac{1}{2}$
178. Methyloxydid B	CHCl_2O_2	9 : 2	$\frac{1}{2}$
179. Methyloxydid C	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{O}_2$	9 : 4	$\frac{1}{2}$
180. Methylsulfid	CH_3S_2	25 : 6	$\frac{1}{2}$
181. Naphtha	C_8H_8	8 : 1	$\frac{1}{2}$
182. Naphthalin	C_{10}H_8	9 : 1	$\frac{1}{2}$
183. Nelkensäure	$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$	49 : 4	$\frac{1}{2}$
184. Nitrobenzid	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}$	7 : 1	$\frac{1}{2}$
185. Oelbildend. Gas (10. 103)			
186. Oleen (<i>Oléène</i>)	C_8H_8	9 : 1	$\frac{1}{2}$
187. Oenanthäther	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	57 : 2	$\frac{1}{2}$
(21) + (188)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
188. Oenanthsäure	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$	21 : 1	$\frac{1}{2}$
189. Oenol (1. 108. 162)			
190. Oenyl (160)			
191. Orcin	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$	43 : 4	$\frac{1}{2}$
192. Oxaläther	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	10 : 1	$\frac{1}{2}$
(21) + (193)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CO}_2$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
193. Oxalsäure	CO_2	5 : 2	$\frac{1}{2}$
194. Paranaphthalin	$(\frac{3}{2}\text{C}_8\text{H}_8)$	27 : 2	$\frac{1}{2}$
195. Petrolen	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	16 : 1	$\frac{1}{2}$
196. Pfeffermünzstearopten	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	31 : 2	$\frac{1}{2}$
(157) + (249)	$\text{C}_8\text{H}_8 + \text{HO}_2$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
197. Phosgengas	$\text{C}_2\text{O}_2\text{Cl}$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
198. Phosphor	P		2
199. Phosphorchlorid	$\frac{1}{2}\text{P} + \frac{1}{2}\text{Cl}$	11 : 6	$\frac{1}{2}$
200. Phosphorchlorür	$\frac{1}{4}\text{P} + \frac{5}{4}\text{Cl}$	7 : 4	$\frac{1}{4}$

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit berechnet.	beobacht.	Beobachter.	Siedpunkt C°.	Gewöhnl. Zustand. Spec. Gew.
4,74896	4,717	Dm. A. 36 ; 120	198,5	1,1 ; 17
2,57319	2,563	Dm. A. 36 ; 117	58 ; 762	0,919 ; 22
2,66650	2,640	Dm. A. 36 ; 114	66	1,182 ; 22
4,36343	4,565	Dm. A. 36 ; 108	188 ; 761	1,324 ; 22
3,97202	3,909	Rgn. A. C. 71 ; 400	105	1,315 ; 20
6,34355	6,367	Rgn. A. C. 71 ; 402	130 ?	1,606 ; 20
4,35754	4,670	Rgn. A. C. 71 ; 403	100	1,594
2,15822	2,115	Rgn. A. C. 71 ; 392	41	0,845 ; 21
2,87237	2,833	Sss. A. C. 4 ; 315	85,5	0,758 ; 19
4,48915	4,528	Dm. A. 26 ; 518	212	* 1,048
6,00500	6,4	Dm. (Concours p. 50)	153	
4,29097	4,40	Mt. A. 31 ; 627	213	1,209 ; 15
2,94117	2,875	Frm. A. C. 65 ; 142	55	0, . . .
10,47741	10,508	Lb. et Plz. A. 41 ; 575	225—230 (749)	0,862
7,89653				
5,51480	5,7	Dm. (Concours p. 59)		*
5,07757	5,087	Dm. A. 12 ; 444	183—184	1,093 ; 7,5
1,49669				*
6,73372	6,741	Dm. A. 26 ; 525	300	*
9,52870	9,415	Bss. A. C. 64 ; 146	280	0,891 ; 21
5,45325	5,62	Wlt. A. 52 ; 336	213,5;760	*
3,41302		J. Dv. P. T. 1812. 150		⊙
4,32562	4,58	Mt. A. 29 ; 218	290	* 1,77
	4,388	Dm. A. 25 ; 399		
4,78815	4,85	Mt. A. 29 ; 221		*
4,74190	4,875	Dm. A. 9 ; 307	78	1, . . .

I. Namen der Gase.	II. Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	III. Verdich- tung.	IV. Ataufl. Vol.
201. Phosphorwasserstoff	$\frac{1}{4}P + \frac{3}{4}H$	7 : 4	$\frac{1}{4}$
202. Ph. bromwasserst. (69)			
203. Ph. chlorwasserst. (89)			
204. Ph. jodwasserstoffs. (136)			
205. Quadricarburet (99)	C_2H_4	6 : 1	
206. Quecksilber	Hg		$\frac{1}{2}$
207. Quecksilberbromid	$Hg + Br$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
208. Quecksilberbromür	$Hg + \frac{1}{2}Br$	3 : 2	$\frac{1}{4}$
209. Quecksilberchlorid	$Hg + Cl$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
210. Quecksilberchlorür	$Hg + \frac{1}{2}Cl$	3 : 2	$\frac{1}{4}$
211. Quecksilberjodid	$Hg + J$	2 : 1	$\frac{1}{2}$
212. Quecksilbersulfid (255)	$\frac{8}{9}Hg + \frac{1}{9}S$	7 : 9	$\frac{1}{9}$
213. Retinnaphtha	C_2H_4	15 : 2	$\frac{1}{2}$
214. Retinol	C_8H_8	16 : 1	$\frac{1}{2}$
215. Retinyl	C_2H_6	21 : 2	$\frac{1}{4}$
216. Salicyl	$C_7H_5O_2$	14 : 1	$\frac{1}{4}$
217. Salicylhydrür	$\frac{1}{2}C_7H_5O_2 + \frac{1}{2}H$	1 : 1	$\frac{1}{4}$
218. Salmiak (32)			
219. Salpeteräther	CH_3ON_3	5 : 1	$\frac{1}{4}$
	$\frac{1}{2}C_2H_5O_2 + \frac{1}{2}NO_2$	1 : 1	
220. Salpetersäure, salpetrige (234) + $\frac{1}{2}$ (222)	$\frac{1}{2}N + O$	3 : 2	$\frac{1}{4}$
	$N_2O_2 + \frac{1}{2}O$	3 : 2	
221. Salpeters. wasserhalt.	$\frac{2}{3}N_2O_2 + \frac{4}{3}HO_2$	6 : 5	$\frac{1}{15}$
222. Sauerstoff	O		1
223. Schwefel	S		3
224. Schwefelchlorid, schwefels.	$So_2Cl_{10}O_{1,5}$	23 : 10	$\frac{1}{15}$
	$\frac{1}{3}S_2Cl_8 + S_2O_2$	6 : 5	
225. Schwefelchlorür	$\frac{1}{3}S + Cl$	4 : 3	1
226. Schwefelkohlenstoff (149)			
227. Schweflige Säure	$\frac{1}{2}S + O$	7 : 6	$\frac{1}{2}$
228. Schwefelsäure	$\frac{1}{2}S + \frac{3}{2}O$	5 : 3	$\frac{1}{2}$
229. Schwefelwasserstoff	$\frac{1}{2}S + H$	7 : 6	$\frac{1}{2}$

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit berechnet.	beobacht.	Beobachter.	Siedpunkt C°.	Gewöhl. Zustand Spec. Gew.
1,18460	1,147	H. Rs. A. 24 ; 121		⊙
1,96078	1,9264	Frd. A. 5 ; 316	—17,8	⊙
6,97848	{ 7,03 6,976	Mt. A. 29 ; 219 Dm. A. 9 ; 306	{ 360	13,557 ; 17
12,37185	12,16	Mt. A. 29 ; 224		*
9,67516	10,11	Mt. A. 29 ; 224		*
9,41881	9,8	Mt. A. 29 ; 223		*
8,19864	8,35	Mt. A. 29 ; 223		*
15,67959	16,2	Mt. A. 29 ; 224		*
5,39167	5,95	Mt. A. 29 ; 225		*
3,22496	3,23	Wlt. A. 44 ; 90	108 ; 760	0,86
7,29272	7,11	Wlt. A. 44 ; 101	238	0,9
4,20536	4,244	Wlt. A. 44 ; 97	150	0,87
8,44873				
4,25876	4,276	Pr. A. C. 69 ; 292	196,5 ; 760	1,1731 ; 13,5
2,60539	2,626	Dm. A. 12 ; 443	21 ; 758	0,886 ; 4
1,59060	1,715	Mt. A. 29 ; 220	28	1,42
1,24258	1,273	Bin. A. C. 68 ; 418	?	1, . . .
	1,1026	Bz. et Dl. A. C. 15 ; 392		⊙
6,65415	{ 6,90 6,551	Mt. A. 29 ; 217 Dm. A. 26 ; 559	{ 400 ?	* 2,087
4,44890	4,481	H. Rs. A. 46 ; 171	145	1, . . .
4,65838	4,70	Dm. A. C. 49 ; 204	138	1,687
2,21162	2,247	Brz. S. J. 23 ; 116	—10	⊙ (1,42)
2,76292	3,01	Mt. A. 29 ; 220		* 1,95 ; 13
1,17782	1,1912	Gay. et Thn. R. P. C. 1 ; 191		⊙

I. Namen der Gase.	II. Zusammensetzung Volume in Einem Vol.	III. Verdich- tung.	IV. Auf 1 Vol.
230. Selen	Se		1
231. Selenige Säure	$\frac{1}{2}\text{Se} + \text{O}$	3 : 2	$\frac{1}{2}$
232. Selenwasserstoff	$\frac{1}{2}\text{S} + \text{H}$	3 : 2	$\frac{1}{2}$
233. Stickstoff	N		1
234. Stickstoffoxyd	$\frac{1}{2}\text{N} + \frac{1}{2}\text{O}$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
235. Stickstoffoxydul	$\text{N} + \frac{1}{2}\text{O}$	3 : 2	$\frac{1}{2}$
236. Suberon	$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$	23 : 2	$\frac{1}{2}$
237. Sumpfgas	$\frac{1}{2}\text{C} + 2\text{H}$	5 : 2	$\frac{1}{2}$
238. Tellur	Te		1
239. Tellurwasserstoff	Te_2H	3 : 2	$\frac{1}{2}$
240. Terpenthinöl	$5\text{C} + 8\text{H}$	13 : 1	$\frac{1}{2}$
241. Titan	Ti		1
242. Titanchlorür	$\frac{1}{2}\text{Ti} + 2\text{Cl}$	5 : 2	$\frac{1}{2}$
243. Triyl (57)			
244. Urethan	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$	13 : 2	}
(81) + (31) - (86)	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O} + \text{HN}_2$	1 : 1	
245. Valerianäther	$\text{C}_2\text{H}_7\text{O}$	23 : 2	}
$\frac{1}{2}(21) + \frac{1}{2}(246)$	$\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	1 : 1	
246. Valeriansäure	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2$	1 : 1	$\frac{1}{2}$
247. Xylit	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$		}
	$\frac{1}{2}\text{CH}_3\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1 : 1	
248. Xylitnaphtha	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	39 : 4	}
	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$	2 : 1	
249. Wasser	$\text{H} + \frac{1}{2}\text{O}$	3 : 2	$\frac{1}{2}$
250. Wasserstoff	H		1
251. Wismuth	Bi		1
252. Wismuthchlorid	$\frac{3}{2}\text{Bi} + \frac{3}{2}\text{Cl}$	9 : 4	$\frac{1}{2}$
253. Weinöl A	C_4H_8	12 : 1	
254. Weinöl B	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	16 : 1	
255. Zinn	Sn		1
256. Zinnchlorid	$\frac{1}{2}\text{Sn} + 2\text{Cl}$	5 : 2	$\frac{1}{2}$
257. Zinnober (212)			

V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Dichtigkeit berechnet.	beobacht.	Beobachter.	Siedpunkt C°.	Gewöhnl. Zustand. Spec. Gew.
5,45326				*
3,82923	4,03	Mt. A. 29 ; 226		*
2,79543		Bin. A. C. 68 ; 424		⊙
	0,976	Bz. et Dl. A. C. 15 ; 393		⊙
1,03930	1,0388	Ber. A. C. 1 ; 218		⊙
1,52730	1,5204	Cn. A. C. 1 ; 218		⊙
4,40406	4,392	Bss. C. R. 2 ; 78	186	?
0,55900	0,555	Ths. B. B. 55 , 123		⊙
8,84419				*
4,49089		Bin. A. C. 68 ; 424		⊙
4,76435	4,765	Dm. A. 26 ; 535	156	0,86 ; 22
3,34844				*
6,55488	6,836	Dm. A. 9 ; 438	135 ; 763	1, . . .
3,09558	3,14	Dm. A. 31 ; 647	180	*
4,53397	4,558	Otto A. P. 27 ; 225	133,5	0,894 ; 13
6,48705			132	0,944 ; 10
2,15971	2,177	Wdm. et Sch. A. 49 ; 156	61,5	0,816
3,76812	3,94	Wdm. et Sch. A. 49 ; 399	110	0, . . .
0,62010	0,6235	Gay. A. C. 2 ; 135	100	1,000
	0,0688	Bz. et Dl. A. C. 15 ; 393		⊙
9,77915				*
10,99486	11,16	Jacq. A. C. 66 ; 131		*
3,92156	3,965	Mss. A. C. 69 ; 256	100—x	0, . . .
9,52870	9,476	Rgn. A. C. 71 ; 413	285	0,897 ; 17.
8,10735				*
8,93433	9,1997	Dm. A. 9 ; 435	120 ; 767	2,25 ?

Zusatz. Von den 55 bis jetzt bekannten elementaren Körpern sind gegenwärtig *zehn*, nämlich *Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Brom, Jod, Arsen* und *Quecksilber*, im Gaszustande gewägt worden, und von den *sieben* letzten kennt man auch die Dichtigkeit im starren oder flüssigen Zustand. Bei diesen sieben Elementen läßt sich also das Verhältniß ihrer Volume in beiden Aggregatzuständen nach der S. 422 angegebenen Methode ohne alle Hypothese, und wenigstens mit Annäherung zur Wahrheit, berechnen. Man findet dadurch Folgendes:

		(bei 0° und 0 ^m ,76)	
1 Vol. starr. Schwefel	gibt $\frac{2,09}{6,65}$	· 769,8 =	241,9 Vol. Gas
1 Vol. - Phosphor	- $\frac{1,77}{4,326}$	· 769,8 =	315,0 - -
1 Vol. flüssig. Chlor	- $\frac{1,33}{2,44}$	· 769,8 =	419,6 - -
1 Vol. - Brom	- $\frac{2,966}{5,393}$	· 769,8 =	423,4 - -
1 Vol. starr. Jod	- $\frac{4,95}{8,701}$	· 769,8 =	438,0 - -
1 Vol. - Arsen	- $\frac{5,76}{10,365}$	· 769,8 =	427,8 - -
1 Vol. flüssig. Quecksilber	- $\frac{13,56}{6,978}$	· 769,8 =	1496,0 - -

Diese Resultate können nur annähernd seyn, da die spec. Gewichte im Nichtgaszustand, abgesehen von den Beobachtungsfehlern, nicht unter denselben Umständen genommen wurden. Dessenungeachtet ist die nahe Gleichheit der Volumenzahl beim *Chlor, Brom, Jod, Arsen* ein höchst bemerkenswerther Umstand, der es sehr bedauern läßt, daß wir bis jetzt diese Zahl für die übrigen Elemente nicht anders als unter der doppelten Hypothese berechnen können, daß die specifischen Gewichte der Gase den jetzt allgemein angenommenen Atomengewichten proportional, und letztere richtig festgesetzt seyen, d. h. nicht etwa ein Multiplum oder Submultiplum von ihnen genommen werden müsse,

(Schluß im nächsten Heft.)

Berichtigung. Auf Seite 425, 427, 429 und 431 sind die Ueberschriften der Spalten V und VI, *Dichtigkeit beobachtet, berechnet*, mit einander verwechselt.

II. Ueber die chemische Zusammensetzung des Boracits, so wie diejenige der Verbindungen der Borsäure mit der Talkerde überhaupt;
von C. Rammelsberg.

I. Untersuchung des Boracits.

Seitdem der Boracit durch Lasius entdeckt worden, ist er oftmals Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Die älteren derselben rühren von Ilse-
 mann, Heyer und Westrumb her ¹⁾, von denen der zuletzt Genannte die Borsäure als einen wesentlichen Bestandtheil auffand, ohne dafs es ihm gelungen wäre, die übrigen Stoffe richtig zu bestimmen, woran der mangelhafte Zustand der analytischen Methoden jener Zeit Schuld war. Erst Vauquelin gab Borsäure und Talkerde als die einzig wesentlichen Bestandtheile an ²⁾, und verband damit eine quantitative Bestimmung, deren numerische Resultate (16,6 Talkerde und 83,4 Borsäure), wie sich später ergeben hat, indessen ganz unrichtig sind.

Pfaff untersuchte im J. 1813 den Boracit von Segeberg in Holstein ³⁾ und fand darin:

Talkerde	36,3
Borsäure	63,7
	<hr/> 100.

Der Boracit von Lüneburg ist späterhin von Stro-

1) Ilse-
 mann in Crell's Ann. 1788, Bd. I. Heyer, ibid. Bd. II.
 Westrumb in seinen physisch-chemischen Schriften, Bd. III Heft I.

2) Vauquelin in Haüy's Mineralogie, Bd. II S. 338.

3) Pfaff in Schweigger's Journ. Bd. VIII S. 131.

meyer, Dumenil und Arfvedson untersucht worden ¹⁾ und zwar mit folgenden Resultaten:

	Stromeyer.		Dumenil.	Arfvedson.
Talkerde	33		31,11	30,3
Borsäure	67		64,14	69,7
	<hr/> 100	Kieselsäure	0,50	<hr/> 100
		Eisenoxyd	1,50	
			<hr/> 100.	

Da man aber vor Arfvedson keine ganz sichere Scheidungsmethode der beiden Bestandtheile kannte, so ist von allen diesen Analysen eigentlich nur die seinige als zuverlässig zu betrachten. Er zerlegte den Boracit durch Flußspath und Schwefelsäure, und trennte nach Verflüchtigung der Borsäure die schwefelsaure Talkerde vom Gyps durch Wasser.

Demnach hätte also die wahre Zusammensetzung eines so interessanten Mineralkörpers ganz und gar nicht mehr zweifelhaft seyn sollen, wiewohl dieß dennoch der Fall war. Aus Arfvedson's Analyse ergab sich nämlich, daß der Sauerstoff der Borsäure *viermal* so groß war, als der der Talkerde, so daß man den Boracit als eine Verbindung von 3 At. Talkerde und 4 At. Borsäure, $=\text{Mg}^3\text{B}^4$, betrachten mußte. Nun ist es aber an und für sich nicht recht wahrscheinlich, daß eine Säure, welche, wie die Borsäure, 3 At. Sauerstoff enthält, Salze bilden sollte, in denen der Sauerstoff der Basis $\frac{1}{4}$ von dem der Säure wäre, da sonst der letztere stets ein einfaches Multiplum nach einer ganzen oder gebrochenen Zahl von dem ersteren zu seyn pflegt. Es ist daher häufig die Meinung aufgestellt worden, daß jenes Verhältniß eigentlich $=1:3$ sey, der Boracit mithin als neutrale borsaure Talkerde, MgB , betrachtet

1) Stromeyer in Gilb. Ann. XVIII S. 215. Dumenil in seinen Chemischen Forschungen, S. 31. Arfvedson in Schweigg. Journ. Bd. XXXVIII S. 7.

werden müssen. (M. s. unter anderen Berzelius's Anwendung des Löthrohrs, 3. Aufl. S. 257. v. Kobell's Charakteristik der Mineralien, Bd. I S. 116; und Dessen Grundzüge der Mineralogie, S. 182.)

Dieses Verhältniß ist nun allerdings sehr einfach; allein ganz unverträglich mit Arfvedson's Analyse, da man bei der Berechnung beider Formeln sehr bald bemerkt, daß nur die erste ein mit dem Versuche übereinstimmendes Resultat giebt, die zuletzt angeführte sich von demselben weiter entfernt, als die möglichen Fehler des Versuchs rechtfertigen könnten. Denn es erfordert:

	Mg ³ B ⁴	Mg B
Talkerde	30,76	37,21
Borsäure	69,24	62,79
	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Unter diesen Umständen schien es mir nicht unpassend, neue Versuche über den Boracit anzustellen, und dieß um so mehr, als ich durch die Freigebigkeit von Prof. G. Rose mit einer hinreichenden Menge reiner Boracitkrystalle von Lüneburg versehen wurde.

Es waren dieselben im Wesentlichen von zweierlei Art; theils klein, aber vollkommen durchsichtig und glänzend; theils größere undurchsichtige, an der Oberfläche oft rauh und wie zerfressen. Diese letzteren bestehen häufig theilweise aus stänglichen Parthien, welche in der Form von Pyramiden erscheinen, deren Spitzen im Mittelpunkt des Krystalls liegen, während sie eine Granatoëderfläche zur Basis haben.

Ich habe bei meinen Analysen das Princip der Arfvedson'schen Methode beibehalten, jedoch statt Flusspath und Schwefelsäure die reine concentrirte Fluorwasserstoffsäure angewandt, wie man sich ihrer nach Berzelius's Vorgange bei der Analyse alkalihaltiger Silikate zu bedienen pflegt. Diese Methode erlaubt eine

viel grössere Genauigkeit, da man hier des Auslaugens einer grossen Menge von Gyps, so wie der nachherigen Abscheidung des aufgelösten Kalks überhoben ist, und überdies in der erhaltenen schwefelsauren Talkerde leicht andere Stoffe wahrnehmen kann.

1) Analyse von durchsichtigen Krystallen.

Das spec. Gew. derselben fand ich bei 12°,5 C. = 2,955.

Sie wurden geschlämmt und mit Wasser ausgewaschen, welches indessen weder auf Kalk- noch Talkerde reagirte.

1,845 Grm. wurden in einer Platinschale mit rauchender Fluorwasserstoffsäure übergossen. Es trat keine Erhitzung ein, auch schien ein ziemlicher Antheil unzersetzt zu bleiben. Nach Zusatz von Schwefelsäure wurde das Ganze erhitzt, wobei sich der unaufgelöste Theil allmählig verminderte, und als die Masse bis zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure erhitzt worden war, und der Rest sodann mit Wasser übergossen wurde, löste sich alles bis auf 0,014 vollständig auf. Die Flüssigkeit wurde verdampft und der Rückstand gelinde erhitzt, wobei sich noch etwas Schwefelsäure verflüchtigte. Als dies nicht mehr der Fall zu seyn schien, wog der erstere 2,421. Bei wiederholtem, nicht bis zum Glühen gehendem Erhitzen trat aber die Entwicklung von Schwefelsäure von Neuem ein, und die Masse betrug bei einer zweiten Wägung nur noch 1,994.

Diese Erscheinung war sehr auffallend, weil die freie Säure schon längst hätte ausgetrieben seyn müssen, und eine Zersetzung der schwefelsauren Talkerde bei der angewandten Temperatur nicht eintreten konnte. Als aber das Salz mit Alkohol übergossen, und dieser darüber abgebrannt wurde, zeigte sich ein sehr bedeutender Rückhalt an Borsäure. Die Fluorwasserstoffsäure hatte also zur Austreibung sämtlicher Borsäure nicht hin-

hingereicht, die Schwefelsäure hatte aber den Boracit vollkommen zersetzt, denn außerdem hätte sich die Masse in Wasser nicht vollkommen auflösen können. Sie wurde deshalb von Neuem mit Fluorwasserstoffsäure u. s. w. behandelt, und gab eine schwefelsaure Talkerde, deren Gewicht, = 1,673, bei schwachem Glühen selbst constant blieb, und welche sich bei der Prüfung frei von Borsäure zeigte.

Um indessen zu erfahren, ob es wirklich reine schwefelsaure Talkerde sey, wurde der Gehalt von Schwefelsäure bestimmt, und 3,232 schwefelsaurer Baryt erhalten, entsprechend 1,11089 Schwefelsäure, woraus sich die Menge der Talkerde = 0,563 ergibt, was von der unmittelbar aus 1,673 berechneten nur um 0,006 differirt.

2) Analyse der undurchsichtigen Krystalle.

Ihr spec. Gew. ergab sich bei 11°,5 C. zu 2,935.

Sie wurden geschlämmt, und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis es nicht mehr auf Kalk reagirte.

1,5005 Grm. wurden auf die angegebene Art zwei Mal mit Fluorwasserstoffsäure behandelt. Sie gaben 1,373 schwefelsaure Talkerde, = 0,467 reine Talkerde.

Die Resultate dieser Versuche, mit denen Arfvedson's verglichen, sind nun folgende:

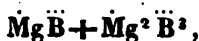
	I.	II.	Arfvedson.
Talkerde	30,748	31,124	30,3
Borsäure	69,252	68,876	69,7
	<hr/> 100.	<hr/> 100.	<hr/> 100.

Es bestätigen also die neuen Analysen jene ältere. Nun verhält sich in 1. der Sauerstoff der Talkerde zu dem der Borsäure wie 12,03 : 47,26, also fast genau wie 1 : 4, daher auch die nach der Formel $Mg^3 B^4$ berechnete Zusammensetzung, nämlich

Talkerde	30,76
Borsäure	69,24
	<hr/> 100

der gefundenen möglichst nahe kommt.

Um das ungewöhnliche Sauerstoffverhältniß von 1 : 4 zu erklären, liefse sich die Ansicht aufstellen, daß der Boracit kein einfaches, sondern ein Doppelsalz sey, nach der Formel:



worin die beiden einfachen Salze das Sauerstoffverhältniß von 3 : 9 und 2 : 9 darbieten, welche, wie sich später ergeben wird, unter den verschiedenen Sättigungsgraden der borsauen Salze als natürliche Glieder auftreten. Beide Salze existiren auch in der That. Das erste (neutrale borsauere Talkerde) fand Wöhler in Verbindung mit 8 At. Wasser krystallisirt ¹⁾, und das zweite habe ich in Verbindung mit zweifach borsauem Natron in einem unten näher beschriebenen Doppelsalze gefunden.

Es liegt allerdings etwas Befremdendes in dieser nur vermuthungsweise aufgestellten Ansicht, da wir noch kein anderes Beispiel der Art mit Sicherheit kennen; allein wenn man erwägt, daß auf ähnliche Weise zwei binäre Verbindungen (Oxyde, Schwefelmetalle) eines und desselben Radicals sich mit einander vereinigen, und oft nur dadurch ein einfaches stöchiometrisches Verhältniß gewonnen wird (— ich erinnere an das Eisenoxydoxydul, dessen Sauerstoff sich zu dem des Eisenoxyduls wie $1\frac{1}{2} : 1$ verhält —), so wäre es auch wohl denkbar, daß bei Sauerstoffsalzen (als Verbindungen zweier Oxyde) ein solcher Fall eintrete.

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXVIII S. 525.

I. Untersuchung mehrerer borsäuren Salze.

Die Analysen des Boracits führten mich zu der Untersuchung einiger anderen Verbindungen der Borsäure mit der Talkerde, welche ganz besonders in der Absicht unternommen wurde, ihre Zusammensetzung näher zu bestimmen, was für die Kenntniss der verschiedenen Sättigungsgrade borsaurer Salze überhaupt von Interesse schien.

L. Gmelin hat das Verhalten des Borax zur schwefelsäuren Talkerde untersucht ¹⁾, und dabei gefunden, daß in der gemischten Auflösung beider Salze beim Erhitzen ein Niederschlag entsteht, der beim Erkalten wieder verschwindet. Durch freiwilliges Verdunsten der Flüssigkeit glaubte er zwei Salze erhalten zu haben, beide aus Borsäure, Schwefelsäure, Natron und Talkerde bestehend. Das eine derselben bildete ansehnliche glänzende Krystalle; es verwitterte an der Luft, löste sich in Wasser auf, und zeigte beim Erhitzen dieser Auflösung die erwähnte Erscheinung, deren Ursache es also war. Es schmolz in höherer Temperatur unter Verlust von 55 bis 56 Proc. Wasser.

Wöhler, welcher dieses Salz gleichfalls erhielt ²⁾, fand darin keine Schwefelsäure, sondern erklärte es für ein Doppelsalz von borsäurem Natron und borsaurer Talkerde; nach ihm beträgt der Wassergehalt 52,5 Proc. Die Auflösung beginnt bei etwa 70° sich zu trüben.

Ich habe diese Versuche in der Art wiederholt, daß ich Gemenge beider Salze in verschiedenen Verhältnissen machte, und die Auflösungen in der Luft dem freiwilligen Verdunsten überliefs.

a) 2 At. Borax gegen 1 At. Bittersalz, oder ungefähr 3 Gewthl. des ersteren gegen 1 Th. des letzteren.

1) Schweigger's Journal, Bd. XV S. 261.

2) a. a. O.

Zuerst krystallisirte Borax heraus, dann das eben erwähnte Doppelsalz in ansehnlichen Krystallen, und zuletzt blieb eine mit Krystallen von schwefelsaurem Natron gemengte, syropsdicke Flüssigkeit.

- b) Als 1 At. Borax (3 Th.) gegen 2 At. Bittersalz (4 Th.) angewandt wurden, schofs eine reichliche Menge des Doppelsalzes an; die Mutterlauge, welche nicht mehr krystallisirte, enthielt gleichwohl noch einen Theil dieses Salzes, da sie sich beim Erhitzen trübte, aber außerdem noch schwefelsaure Talkerde, da sie von Ammoniak gefällt wurde.
- c) Aus einem Gemisch von gleichen Atomen beider Salze (1 Th. Bittersalz, $1\frac{1}{2}$ Th. Borax) wurden dieselben Substanzen wie aus a erhalten.

In allen Fällen bildete sich also das Doppelsalz, aber keine andere gut krystallisirte Verbindung.

Die Krystalle dieses borsauren Talkerde-Natrons erreichen oft die Größe von 0",5. Sie besitzen starken Glanz, und gehören, wie es scheint, dem 2- und 1-gliedrigen System an. Herrschend sind die Flächen eines schiefen Prismas von etwa $85\frac{1}{4}^{\circ}$ und $94\frac{1}{4}^{\circ}$, von welchen Flächen das eine Paar stets glänzender ist als das andere. In der Endigung eine schiefe Endfläche, die stark gewölbt und gestreift ist, zwei Zuschärfungsflächen, auf die stumpfen Seitenkanten der Säule aufgesetzt, und in der Diagonalzone der vorigen liegend, mit einer Neigung von etwa 89° unter einander; ferner Abstumpfungsflächen der Kanten zwischen der schiefen Endfläche und den Säulenflächen der hinteren Seite. Sie verwittern an der Luft sehr langsam, wobei sie ein emailartiges Ansehen erlangen und zerfallen. Ihre Auflösung zeigte die von L. Gmelin und Wöhler bemerkte Erscheinung.

Zur Untersuchung ihrer Zusammensetzung dienten folgende Versuche:

I. 2,373 Grm. wurden langsam bis zum Glühen erhitzt, wobei sie 1,218 am Gewicht verloren. Der Rest

wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und daraus durch Ammoniak und phosphorsaures Natron ein Niederschlag erhalten, der nach dem Glühen 0,56 wog, = 0,2053 Talkerde.

II. 2,013 wurden auf die beim Boracit angegebene Art zwei Mal mit Fluorwasserstoffsäure zerlegt. Die schwefelsauren Salze wogen 0,784; nach der Trennung mittelst essigsauren Baryts u. s. w. lieferten sie 0,282 schwefelsaures Natron, = 0,1235 Natron, und 0,502 schwefelsaure Talkerde, = 0,1708 reine Talkerde.

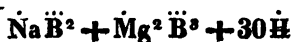
III. 1,069 verloren beim Glühen 0,546. Hiernach enthält die Verbindung:

	I.	II. und III.	Sauerstoff.
Talkerde	8,654	8,437	= 3,26
Natron	—	6,139	= 1,57
Borsäure	—	34,349	= 23,63
Wasser	51,327	51,975	= 45,40
		<hr/>	
		100.	

Der Sauerstoff der Talkerde ist doppelt so groß als der des Natrons, der der Borsäure ist 15 Mal so groß als der letztere, und die Hälfte vom Sauerstoffgehalt des Wassers; das Salz enthält demnach 1 At. Natron, 2 At. Talkerde, 5 At. Borsäure und 30 At. Wasser. Es läßt sich durch



bezeichnen, welche Formel zwar einen sehr einfachen Ausdruck gewährt, aber nicht wohl zulässig ist, weil die schwächere Basis nicht mit einer größeren Säuremenge verbunden gedacht werden darf als die stärkere; es ist daher



vorzuziehen. Die berechnete Zusammensetzung nach beiden Formeln ist:

Talkerde	7,995
Natron	6,048
Borsäure	33,746
Wasser	52,211
	<hr/> 100.

Wöhler hat gefunden, daß die merkwürdige Eigenschaft der Auflösung dieses Salzes, sich in der Hitze zu trüben und beim Kochen einen Niederschlag abzusetzen, der beim Erkalten wieder vollständig verschwindet, darauf beruht, daß eine *basische borsäure Talkerde* sich abscheidet, während borsaures Natron und freie Borsäure in der Flüssigkeit zurückbleiben. 100 Th. des krystallisirten Salzes gaben ihm in einem Versuche einen Niederschlag, der nach dem Trocknen und Glühen 9,8 Proc. betrug. Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde nicht untersucht.

Ich löste 5,398 Grm. des krystallisirten Doppelsalzes in einer beträchtlichen Menge kalten Wassers auf, und erhielt die Auflösung längere Zeit hindurch im Kochen. Der entstandene Niederschlag wurde möglichst schnell von der Flüssigkeit getrennt, und einigemal mit *kaltem* Wasser ausgewaschen. Die Anwendung von kochendem Wasser, dessen sich Wöhler bei dieser Gelegenheit bediente, wurde aus dem Grunde vermieden, weil der Niederschlag, wie ich fand, durch Ausfűßen mit heißem Wasser einen Theil seiner Säure verliert, und dafür beim Trocknen Kohlensäure anzieht, was auch Wöhler bemerkte.

Eine andere Schwierigkeit, welche sich der Ausmittlung seiner Zusammensetzung entgegenstellt, liegt darin, daß man beim Trocknen nicht leicht den Punkt ganz genau trifft, bei welchem er kein hygroskopisches Wasser mehr enthält, und auch noch nichts vom chemisch gebundenen, dessen er sehr viel enthält, verloren hat. Die Gegenwart einer geringen Menge Kohlensäure ist

auch nicht zu vermeiden. Er wurde zuerst an der Luft und dann in einem abgeschlossenen Raum über Schwefelsäure getrocknet, bis sein Gewicht sich nicht weiter zu vermindern schien. In diesem Zustande betrug er 0,855, was 15,839 Proc. vom angewandten Doppelsalze ausmacht.

Zur weiteren Untersuchung wurden 0,839 desselben geglüht, wobei er nicht schmolz, aber an Volum sehr bedeutend abnahm. Der Verlust war $\equiv 0,394$. Der Rest ward in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Talkerde mit Ammoniak und phosphoraurem Natron gefällt, wobei 0,742 geglühter Niederschlag, 0,272 Talkerde entsprechend, gewonnen wurden.

Dem zufolge enthält diese Verbindung im Hundert:

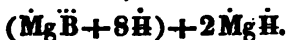
im wasserfreien,		Sauerstoff.	im wasserhaltigen Zustande.
Talkerde	61,84	23,9	32,42
Borsäure	38,16	26,2	20,62
	<hr/> 100.		Wasser <hr/> 46,96
			<hr/> 100.

Es scheint hieraus hervorzugehen, daß in diesem Salze der Sauerstoffgehalt der Basis und Säure einander gleich seyen, wiewohl der Versuch mehr von der letzteren gegeben hat, was nicht auffallen kann, da das untersuchte Salz unmöglich ohne Zersetzung frei von anhängender Borsäure erhalten werden kann. Er ist also in diesem Fall $\equiv \text{Mg}^3 \text{B}$.

Was die Quantität des gebundenen Wassers betrifft, so ist es, nach dem Angeführten, nicht leicht, sie mit Genauigkeit festzustellen. Es scheint jedoch, das sie 10 At. beträgt; denn die berechnete Zusammensetzung für die wasserhaltige Verbindung ist alsdann:

Talkerde	33,18
Borsäure	18,67
Wasser	48,15
	<hr/>
	100.

Man kann dieses Salz als eine Verbindung von 1 At. wasserhaltiger neutraler borsaurer Talkerde mit 2 At. Talkerdehydrat betrachten,



Ich habe mich bemüht, entsprechende Doppelsalze von borsaurer Talkerde mit borsauem Kali und Ammoniak hervorzubringen, jedoch ohne günstigen Erfolg. Das Nachfolgende enthält die Hauptresultate der darauf bezüglichen Versuche.

Borsäure wurde in der Wärme bis zur Sättigung in Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, und diese Auflösung, mit neutraler chlorwasserstoffsaurer Talkerde vermischt, dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Es schied sich anfänglich ein Salz in krystallinischen Rinden ab, die an der Luft verwitterten und Ammoniak enthielten. Ohne Zweifel war die gesuchte Verbindung darin enthalten, denn die Auflösung trübte sich beim Kochen unter Ammoniakentwicklung; allein es war mit borsaurer Talkerde gemengt, die sich durch Umkrystallisiren nicht davon trennen liefs. Deswegen gaben auch die Versuche mit diesem Salze keine brauchbaren Resultate. So zeigte ein Versuch 45,39 Proc. Wasser und 8,065 Proc. Talkerde; ein anderer hingegen 43,57 Wasser; 9,134 Talkerde und 2,688 Ammoniak.

Die Mutterlauge gab bei fernerm Verdunsten eine reichliche Menge eines körnig krystallinischen Salzes, welches in Wasser ziemlich leicht auflöslich war, kein Ammoniak enthielt, und dessen wässrige Auflösung sich beim Erhitzen nicht trübte. Es erwies sich als dreifach bor-

saure Talkerde, identisch mit derjenigen, die durch Digestion von Talkerde und Borsäure erhalten wird. Zuletzt krystallisirte Salmiak.

Bei späteren Versuchen wählte ich statt der chlorwasserstoffsäuren Talkerde das schwefelsaure Salz; erhielt indess dieselben Resultate, nur mit dem Unterschiede, daß nach dem HerauskrySTALLISIREN der borsäuren Talkerde ein Salz in gut ausgebildeten Krystallen anschoß, welches sich als schwefelsaure Ammoniak-Talkerde zu erkennen gab.

Aus einer Flüssigkeit, welche ein Atgw. borsaures Kali und 2 Atgw. chlorwasserstoffsäure Talkerde enthielt, schoß erst nach langer Zeit Chlorkalium an, und der dickflüssige Rest erstarrte zu einer undeutlich krystallinischen Masse.

Wird eine concentrirte Auflösung von *Borsäure* mit einem Ueberschuß von *kohlensaurer Talkerde*, oder besser mit feuchtem *Talkerdehydrat* gekocht, so erhält man beim Verdampfen krystallinische Krusten, welche einer wasserhaltigen *sauren** borsäuren Talkerde angehören, der nämlichen, welche aus einem Gemisch von borsäurem Ammoniak und einem Talkerdesalz erhalten wird.

Dieses Salz löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 75 Theilen Wasser auf, und enthält Krystallwasser, wovon es jedoch über Schwefelsäure nichts verliert. Seine Auflösung wird, wie schon Wöhler gezeigt hat, nur im concentrirten Zustande von Ammoniak gefällt; beim Erhitzen bleibt sie klar. Bei Rothglühhitze erleidet das Salz eine anfangende Schmelzung und verwandelt sich in eine poröse, weiße Masse. Wöhler führt an, daß es in diesem Zustande durch kochendes Wasser in Borsäure und reine Talkerde zerfällt.

I. 2,375 Grm. wurden geglüht. Der Verlust betrug 0,830. Der Rest lieferte, nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure, auf Zusatz von Ammoniak und

phosphorsaurem Natron, und nach dem Glühen 0,708 phosphorsaure, = 0,2596 reine Talkerde.

II. 1,35 Grm. verloren beim Glühen 0,486, und lieferten 0,392 phosphorsaure, = 0,1437 reine Talkerde.

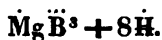
III. 1,75 Grm. (aus borsäurem Ammoniak und chlorwasserstoffsaurer Talkerde erhalten) verloren 0,631; und gaben 0,515 phosphorsaure, = 0,1888 reine Talkerde.

IV. 2,483 des nämlichen Salzes, in Wasser gelöst, gaben 0,721 phosphorsaure Talkerde, = 0,2644 Talkerde.

Demzufolge besteht das Salz aus:

	I.	II.	III.	IV.
Talkerde	10,932	10,65	10,791	10,648
Borsäure	54,128	53,35	53,152	—
Wasser	34,940	36,00	36,057	—
	<hr/> 100.	<hr/> 100.	<hr/> 100.	

Der Sauerstoff der Talkerde, der Borsäure und des Wassers verhalten sich wie 1 : 9 : 8; das Salz ist also eine *dreifach borsäure* Talkerde:

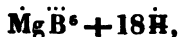


Es scheint indessen, als werde diese Verbindung bei der Einwirkung der Borsäure auf Talkerde, wenn auch vorzugsweise, doch nicht ausschließlich gebildet. Wenigstens habe ich ein Mal, bei Anwendung von kohlensaurer Talkerde (*Magnesia alba*) ein körniges Salz erhalten, welches die Bestandtheile in anderen Proportionen, und zwar doppelt so viel Borsäure als das beschriebene enthielt. 2,856 Grm. verloren nämlich beim Glühen, wobei sie zu einer porcellanartigen Masse zusammensinterten, 1,149 am Gewicht. Der Rest wurde mit Wasser ausgekocht, wobei sich aber ein Theil Talkerde mit auflöste, der 0,135 phosphorsaure Talkerde lieferte. Das in Wasser unlösliche, 0,203 betragend, enthielt dagegen noch so viel Borsäure, daß nach dem Auflösen in Chlorwasserstoffsäure und der Fällung 0,3 phosphorsaure, = 0,11 reine Talkerde erhalten wurden.

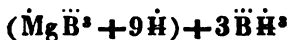
Nach diesem Versuche enthält das Salz:

		Sauerstoff.
Talkerde	5,585	= 2,16
Borsäure	54,184	= 37,27
Wasser	40,231	= 35,76
	<hr/>	
	100.	

Der Sauerstoff der Borsäure sowohl wie des Wassers wäre darnach 18 Mal so groß als der der Talkerde, und das Salz würde ein sechsfachsaures seyn, durch



oder richtiger vielleicht durch



bezeichnet werden. Die berechnete Zusammensetzung ist:

Talkerde	5,27
Borsäure	53,41
Wasser	41,32
	<hr/>
	100.

Durch die im Vorhergehenden untersuchten Verbindungen werden die bisher bekannten Sättigungsgrade bei borsaurigen Salzen um einige vermehrt. Setzt man in allen die Sauerstoffmenge der Borsäure = 18, so verhält sich die der Basis wie 1 : $1\frac{1}{2}$: 2 : 3 : 4 : 6 : 9 : 18; wenn man nämlich den oben beschriebenen Niederschlag aus dem krySTALLisirten Doppelsalze als ein einfaches Salz betrachtet.

Uebersicht der verschiedenen Sättigungsgrade borsauriger Salze.

Verhältniß des Sauerstoffs der
Basis zu dem der Säure.

- 1) $1 : 18 = \frac{1}{3} : 3 = \text{R B}^6$. Sechsfach borsaurige Salze,
z. B. $\text{MgB}^6 + 18\text{H}$.

Verhältniß des Sauerstoffs der
Basis zu dem der Säure.

- 2) $1\frac{1}{2} : 18 = \frac{1}{4} : 3 = \dot{\text{R}}\ddot{\text{B}}^4$. *Vierfach* bors. Salze,
z. B. $\text{NH}^4\ddot{\text{B}}^4 + 8\text{H}$.
- 3) $2 : 18 = \frac{1}{3} : 3 = \dot{\text{R}}\ddot{\text{B}}^3$. *Dreifach* bors. Salze,
z. B. $\text{Mg}\ddot{\text{B}}^3 + 8\text{H}$.
- 4) $3 : 18 = \frac{1}{2} : 3 = \dot{\text{R}}\ddot{\text{B}}^2$. *Zweifach* bors. Salze,
z. B. $\text{Na}\ddot{\text{B}}^2 + 10\text{H}$.
- 5) $4 : 18 = \frac{2}{3} : 3 = \dot{\text{R}}^2\ddot{\text{B}}^3$. *Anderthalbfach* borsäure
Salze, z. B. $\text{Mg}^2\ddot{\text{B}}^3$.
- 6) $6 : 18 = 1 : 3 = \dot{\text{R}}\ddot{\text{B}}$. *Neutrale* bors. Salze,
z. B. $\text{Na}\ddot{\text{B}} + 8\text{H}$.
- 7) $9 : 18 = 1\frac{1}{2} : 3 = \dot{\text{R}}^3\ddot{\text{B}}^2$. *Halbbasisch* bors. Salze,
z. B. $\text{Na}^3\ddot{\text{B}}^2$ (von Arf-
vedson beschrieben).
- 8) $18 : 18 = 3 : 3 = \dot{\text{R}}^3\ddot{\text{B}}$. *Zweifachbasisch* borsäure
Salze, $\text{Mg}^3\ddot{\text{B}} + 10\text{H}$.

Wenn man den Boracit, so wie ein ihm entsprechendes borsaures Ammoniak, welches 3 At. Ammoniumoxyd gegen 4 At. Borsäure enthält, als einfache Verbindungen betrachten wollte, so würden sie in dieser Reihe mit dem Verhältniß von $4\frac{1}{2} : 18$ oder $\frac{3}{4} : 3$ eintreten, und ein, wenn auch nicht unmögliches, doch immer etwas complicirtes Glied bilden, in welchem das neutrale Salz mit $\frac{1}{4}$ der darin enthaltenen Säuremenge verbunden wäre, also ein *Vierdrittelsaures* borsaures Salz. Das angeführte Ammoniaksalz wird von Berzelius als halbbasisches, verbunden mit Borsäurehydrat, betrachtet.

III. *Ueber die Erscheinungen der sogenannten Ladungssäule, mit besonderer Beziehung auf die Volta'sche Theorie der galvanischen Kette und Säule; von C. H. Pfaff in Kiel.*

Herr Prof. Pohl glaubt in gewissen Erscheinungen der sogenannten Ladungssäule den Ausdruck des wahren inneren Wesens des Vorgangs an der galvanischen Kette, und somit auch der Volta'schen Säule gleichsam die Formam derselben in Baco's Sinn, was allerdings mehr ist als ein bloßs formelles Erklärungsprincip, gefunden zu haben. Das Fundamentalfactum, welches ihm dieser Ausdruck zu seyn scheint, besteht darin, daß in einer solchen, aus mehreren homogenen Platten, z. B. von Kupfer, zusammengesetzten Kette, in welcher zwischen je zweien derselben eine feuchte Papp- oder Tuchscheibe interpolirt ist, und an deren einem Ende sich eine Zink- und am anderen Ende eine Kupferplatte befindet, wie Fig. 17 Taf. I sie darstellt, welche beiden letzteren Endplatten, wie sie metallisch etwa durch einen Draht mit einander verbunden sind, ein einfaches Volta'sches Element darstellen, durch welches, dem Principe dieser Theorie gemäß, ein elektrischer Strom erregt wird, dessen positive Hälfte vom Zink in gleichförmiger Richtung durch alle Zwischenplatten nach dem Kupfer geht, während von dem Kupfer ihm in entgegengesetzter Richtung die negative Hälfte zuströmt, und *in Folge* durch ihre wechselseitige Ausgleichung eine beständige Erneuerung dieses Doppelstromes (oder im Sinne der Franklin'schen Theorie, des in einer Richtung von dem Zink nach dem Kupfer gerichteten Stromes) veranlaßt, daß in einer solchen Kette auf keine Weise eine solche Art von Strömung nachzuweisen sey, sondern daß sich vielmehr in

derselben eine gesetzmäßige Abwechslung von Polaritäten zu erkennen gebe, dergestalt, daß wie $Z+$, $C-$ sich verhalte, von außen nach innen fortschreitend, das dem Zink zunächst zugewandte α sich negativ, das dem Kupfer zugewandte a dagegen positiv verhalte, die also, mit einander metallisch verbunden, ein ähnliches Element wie ZC , nur mit entgegengesetzt gelagerten Polaritäten darstellen, eben so das dem negativen α zunächst gelegene β positiv, das dem a zunächst gelegene b dagegen negativ auftrete, und so regelmäßig abwechselnd von außen nach innen. Ich hatte in dem Artikel Galvanismus (Physikalisches Wörterbuch, Bd. IV 2. Abth. S. 816 folg.) dies geläugnet, irre geführt durch den Ausfall von Versuchen, die nicht unter den Bedingungen angestellt worden waren, die Hr. Prof. Pohl als unerläßlich aufgestellt hatte. Eine spätere Belehrung durch Hrn. Pohl (Poggend. Annal. Bd. XVI S. 101) hatte mich meinen Irrthum kennen gelehrt. Ich säumte nicht, der erhaltenen Anweisung gemäß, die Versuche zu wiederholen, und fand nun zwar in einigen Fällen eine Uebereinstimmung mit dem von Hrn. Pohl als allgemein aufgestellten Gesetze, aber auch manche auffallende Abweichungen ¹⁾. Hr. Prof. Pohl hat aus Veranlassung meiner Versuche den Gegenstand einer neuen Discussion unterworfen ²⁾. Er schreibt die von mir beobachteten Anomalien bloßen Zufälligkeiten zu, die der Allgemeinheit des Gesetzes der regelmäßig abwechselnden Polaritäten keinen Eintrag thun könnten, er bringt neue That-sachen zur Unterstützung der Behauptung der allgemeinen Gültigkeit des Gesetzes herbei, entwickelt noch genauer wie früher die Theorie, indem er sie auf die hinlänglich ausgemachten Gesetze der elektrischen Induction gründet, und glaubt auf immer den leeren Formalismus

1) Revision der Lehre des Galvano-Voltaismus, S. 175 folg.

2) Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVI S. 595.

des Volta'schen Erklärungsprincipes beseitigt zu haben. Dieser Aufsatz des Hrn. Pohl, der zuerst durch meine Versuche veranlaßt war, und meine Bekehrung von der Volta'schen Irrlehre mit bezweckte, war für mich eine neue Aufforderung, diesen hochwichtigen Gegenstand einer neuen umsichtigen Experimental-Untersuchung zu unterwerfen, da ich ganz die Ueberzeugung Pohl's theilte, daß es sich hier um eine Lebensfrage in Beziehung auf dasjenige Erklärungsprincip handle, welches früher mit so allgemeinem Beifalle aufgenommen, in neueren Zeiten so feindlich bestritten ward. Die nachfolgenden Versuche lieferten Resultate, die weit entfernt zur Bestätigung des von Hrn. Pohl aufgestellten allgemeinen Gesetzes zu dienen, vielmehr im directesten Widerspruche mit demselben standen, und vielmehr zu Gunsten der älteren Ansicht zu sprechen schienen. Abgesehen hiervon scheinen sie mir der Aufmerksamkeit der Physiker werth, da sie die inneren Vorgänge der Ladungssäule, die ein immer noch nicht gehörig aufgeklärtes Problem darbietet, in ein neues Licht setzen, und zur Kenntniß der Gesetze, nach welchen sich die Elektrizität auf mehreren ihr angebotenen Wegen verbreitet, einen neuen Beitrag liefern.

Zur leichteren Uebersicht der von mir gewonnenen Erfahrungen will ich die Versuche unter zwei Gruppen ordnen, wovon die erste diejenigen begreift, die mit sogenannten Ladungssäulen, im engeren Sinne, angestellt wurden, mit solchen nämlich, die außer den beiden von einander heterogenen Erreger-Platten aus lauter homogenen, durch feuchte Zwischenleiter von einander getrennten, Metallplatten zusammengelegt waren, und dann die Versuche mit einer Säule folgen lassen, in welcher die beiden heterogenen, durch einen feuchten Zwischenleiter von einander getrennten Metallplatten in regelmäßiger Abwechslung auf einander folgten, welche Säule Hrn. Prof. Pohl in seinem neuesten Aufsatze vorzüglich

gedient hat, den Vorgang in jener ersten Säule in ein helleres Licht zu setzen.

I.

Die in diesen Versuchen gebrauchten Kupferplatten waren dieselben, wie die in meinen früheren Versuchen angewandten ¹⁾, von 8 Zoll im Durchmesser, am Rande mit Näpfchen versehen, in welchen sich Quecksilber befand, um die Verbindung der correspondirenden Metallplatten durch die Enden des Multiplicators oder durch Kupferdrähte schnell und leicht zu Stande bringen zu können, und übrigens die an dem a. O. beschriebenen und von Hrn. Pohl eingeschärften Vorsichtsmafsregeln beobachtet. Ein Hauptaugenmerk mußte vorzüglich auf die Beseitigung einer Störung des Erfolgs durch eine *Ladung*, die hier so leicht eintreten kann, gerichtet werden. Wie dunkel auch das wahre Wesen des Vorgangs der Ladung der Platten in einer solchen Säule durch den elektrischen Strom der Erreger-Platten ist, so sind doch die Erscheinungen, welche man mit diesem Namen bezeichnet, und die Umstände, unter welchen sie eintreten, hinlänglich bekannt. Bezeichnen wir der Kürze halber in der Folge die beiden Erregerplatten durch 1, die correspondirenden Metallplatten $\alpha\alpha$, durch 2, $b\beta$ durch 3, und $c\gamma$ durch 4, so wurde, um jenen Einfluß der Ladung so viel möglich zu beseitigen, die metallische Verbindung des Plattenpaares, stets erst in demselben Augenblicke veranstaltet, wenn aus den Näpfchen des Plattenpaares, dessen elektrisches Verhalten geprüft werden sollte, und in dessen Näpfchen bereits zum Voraus die Enden des Multiplicators so wie ein Kupferdraht eingetaucht waren, der Kupferdraht herausgenommen worden, und sobald die Wirkung auf die Magnetnadel ihrer Größe nach bestimmt war; wurde die metallische Verbindung der

1) Siehe Revision, S. 181.

der Erreger-Platten 1 auch sogleich wieder aufgehoben. Da indessen um das elektrische Verhalten der Platten 2 und 3 zu prüfen, doch einige Zeit verstrich, während welcher ein elektrischer Strom durch die Säule ging, wodurch allerdings einige Ladung des Plattenpaares 4 veranlaßt seyn konnte, so wurde, um diesen störenden Einfluß zu controliren, in einer anderen Reihe von Versuchen der Anfang mit diesem Plattenpaare gemacht, und die Versuche möglichst vervielfältigt. Ein zweites Augenmerk mußte auf die Constatirung der möglichst vollkommenen Homogenität der Metallplatten verwendet werden, welche durch vorläufige Versuche mit einen sehr empfindlichen Multiplicator ausgemittelt wurde, dessen Doppelnadel durch die Combination zweier solcher Platten zu einem Volta'schen Elemente nicht im Geringsten in Bewegung gesetzt werden durfte. Meine durch Gießen erhaltenen dickeren Zinkplatten zeigten diese Homogenität nicht, und ich liefs mir daher aus recht gleichförmigem gewalzten Zink Platten schneiden, die dem Zwecke vollkommen entsprachen. Die Pappscheiben hatten reichlich einen halben Zoll weniger im Durchmesser als die Metallplatten, und wurden gehörig ausgepreßt, so daß der Rand der Metallplatten vollkommen trocken blieb. Zur Befeuchtung der Pappscheiben wurde ein Gemisch von gleichen Theilen reiner rectificirter englischer Schwefelsäure von 1,840 spec. Gew. und reiner Salpetersäure von 1,240 angewandt, und zwar in dem einen Falle mit 30 Theilen, in dem zweiten Falle mit 4 Theilen destillirten Wassers verdünnt.

Da ich vermuthete, daß Ladungserscheinungen auf den Erfolg einen merklichen Einfluß äußern, und einen solchen Anschein eines Gesetzes, wie Hr. Prof. Pohl es aufgestellt hatte, hervorbringen könnten, so hielt ich es für besonders wichtig, zur Construction der Ladungssäule Platten von *Zink* anzuwenden, welches bekanntlich einer Veränderung durch Ladung viel weniger un-

terworfen sind als *Platten von Kupfer*. Hr. Prof. Pohl hätte wohl gethan, sein Gesetz der regelmässig abwechselnden Polaritäten dieser Probe zu unterwerfen, die Resultate, die er dann erhalten haben würde, möchten ihn wohl etwas toleranter gegen die Volta'sche Theorie gemacht haben.

Bei Anwendung von Zinkplatten, die aus einer grösseren Platte von recht reinem gewalztem Zink geschnitten waren, zeigte sich keine Spur von jenem Gesetze der abwechselnden Polaritäten, vielmehr verhielt sich alles so wie es zu erwarten war, wenn die ganze Thätigkeit als bloß von den Erreger-Platten ausgehend angenommen wird, für welche die interpolirten Metallplatten und feuchten Pappen zunächst nur als Leiter wirken, und der Effect nur im Verhältnisse des verschiedenen Leitungswiderstandes modificiren. Zeigte die Magnetnadel bei Schliessung der Erreger-Platten mit dem Multiplicator *eine östliche Ablenkung*, so war für alle übrigen Plattenpaare 2, 3, 4 die Ablenkung gleichmässig *westlich*, auch bei Beobachtung aller von Hrn. Pohl vorgeschriebenen Cautelen, daß nämlich alle correspondirenden Paare durch Kupferdrähte, welche in die Quecksilbernäpfchen tauchten, mit einander verbunden waren, und in die beiden Näpfchen derjenigen Plattenpaare, dessen Verhalten geprüft werden sollte, ausserdem noch die Enden des Multiplicators eintauchten, wo dann die Ablenkung eintrat, wenn der noch ausserdem sie verbindende Kupferdraht aus den Näpfchen in dem Augenblicke herausgenommen wurde, in welchem auch die Erreger-Platten No. 1 durch einen Kupferdraht metallisch mit einander verbunden wurden. Bei Anwendung einer schwachen Säure war indessen das Uebergewicht des Leitungsvermögens der Kupferdrähte über dasjenige der feuchten Pappen so groß, daß wenn z. B. die *westliche* Ablenkung von No. 2 in ihrem stationären Zustande 80° betrug, dieselbe für No. 3 kaum 10° erreichte, und in No. 4

überall nicht mehr merklich war, weil im ersteren Falle der größte Theil des Stromes durch den Kupferdraht, der das Plattenpaar No. 2 verband, ging, und für den Multiplicator, der No. 3 verband, wenig übrig blieb, was begreiflicherweise noch mehr für No. 4 galt, wenn No. 2 und 3 zugleich durch dicke Kupferdrähte mit einander verbunden waren. Wurde dagegen stärkere Säure angewandt, so war auch die westliche Ablenkung für No. 3 verhältnißmäßig stärker, und auch bei No. 4 noch auffallend genug. Auch wenn No. 2 ungeschlossen blieb und dadurch die starke *westliche* Ablenkung für No. 3 hervortrat, zeigte sich bei Schließung von No. 4 *westliche* Ablenkung, und zwar, ganz wie es die Annahme eines eigentlichen Stromes mit sich bringt, eine viel stärkere, als wenn zugleich No. 2 geschlossen war, weil in diesem Falle der größte Theil der Ausgleichung der elektrischen Gegensätze durch den Kupferdraht, der die Platten dieses Paares verband, vermittelt wurde. Das Resultat dieser Versuche, das bei vielfacher Wiederholung sich gleichförmig blieb, beseitigt vollkommen den Einwurf, durch welchen Hr. Pohl die von mir beobachteten Abweichungen von dem von ihm aufgestellten Gesetze in dem Falle des Durchganges des elektrischen Stromes einer Volta'schen Säule durch die Ladungssäule als nichts entscheidend darzustellen sucht, daß man nämlich das Gesetz des Condensators nicht durch Entladungsschläge einer Leidner Flasche ausmitteln könne; — denn in allen obigen Versuchen war immer nur ein einziges Volta'sches Element in Thätigkeit gesetzt.

Dieselben Versuche wiederholte ich mit einer auf gleiche Weise construirten Ladungssäule mit Platten von *Kupfer*, wobei ich besonders die Vorsicht anwandte, die ich früher nicht beachtet hatte, daß ich nämlich, um jede vorgängige Ladung zu vermeiden, erst die Platten No. 2, 3, 4 durch Kupferdrähte metallisch schloß, auch in die Näpfschen desjenigen Plattenpaares, dessen Verhalten ich

prüfen wollte, die Enden des Multiplicators tauchte, und den zugleich verbindenden Kupferdraht in dem Augenblicke herausnahm, als ich die Erreger-Platten No. 1 durch metallische Schließung in Thätigkeit setzte. Im Allgemeinen waren unter gleichen Umständen die Ablenkungen der Magnetnadel schwächer, wie nach der Theorie nicht anders zu erwarten war, da das Kupfer einen grösseren *Uebergangswiderstand* entgegengesetzt als das Zink, und der elektrische Strom darum schwächer seyn mußte: allein die Erfolge stimmten eben so wenig mit Pohl's Gesetze der gesetzmässigen Abwechslung der Polaritäten überein; denn wenn No. 1 *östliche* Ablenkung gab, so gaben No. 2 und 3 gleichmässig *westliche* Ablenkung, dagegen zeigte No. 4 ein verschiedenes Verhalten wie in der Reihe von Versuchen mit Zinkplatten, es gab nämlich *östliche* Ablenkung, was übrigens nicht als eine Bestätigung des Pohl'schen Gesetzes gelten kann, da diesem zufolge die abwechselnden Ablenkungen hätten seyn müssen: O. W. O. W.

II.

Die zweite Reihe der Versuche betraf die Vergleichung der Säulen mit interpolirten gleichartigen Metallplatten mit einer Säule, die abwechselnd aus Zink- und Kupferplatten geschichtet war, wie Fig. 18 *a* und *b* Taf. II dieselbe darstellt. Um die Erscheinungen dieser zweiten Combination richtig würdigen zu können, ist die doppelte Art der Schließung der correspondirenden Platten, die zu einem Paare gehören, *wohl zu unterscheiden*, nämlich die metallische Schließung durch einen Kupferdraht, oder auch durch den Multiplicator, und die Schließung durch die *Gasentbindungsröhre*, ein Unterschied, welchen Hr. Pohl für unwesentlich ansieht, und dem Geiste seiner Theorie nach für unwesentlich ansehen mußte. Es ist nämlich klar, daß in dem ersten Falle die volle Thätigkeit eines galvanischen Elements eintrat, indem die

Verbindung durch einen metallischen Zwischenleiter ganz denselben Werth hat, wie die unmittelbare metallische Berührung beider Platten, in dem zweiten Falle dagegen, wo in der Röhre zwischen den Polardrähten sich eine Schicht Flüssigkeit befindet, findet jene galvanische Wirkung der beiden Platten von Zink und Kupfer, die zunächst nur durch ihre Berührung vermittelt wird, gar nicht statt, dagegen kommen nach den Grundsätzen der Contacttheorie folgende Wirkungen zur Erwägung:

1) Der elektrische Strom, der von demjenigen Paare correspondirender Platten ausgeht, das, während ein anderes Paar durch die Gasentbindungsröhre verbunden ist, gleichzeitig durch einen Kupferdraht geschlossen ist, welches Plattenpaar dann als ein wahres galvanisches Element wirkt, welcher elektrische Strom theilweise seinen Lauf durch die Gasröhre nimmt, aber allerdings nur eine sehr schwache Wirkung begründet; 2) der elektrische Strom, der von den beiden verschiedenen Metallen abhängt, welche durch die Gasröhre mit einander verbunden sind, indem verschiedene Metalle mit einer und derselben sauren Flüssigkeit eine verschiedene elektrische Spannung, ja, wenn sie selbst in der Spannungsreihe weit aus einander stehen, wie Zink und Kupfer, sogar mit entgegengesetzten Zeichen, das eine eine positive, das andere eine negative annehmen ¹⁾, ein elektrischer Strom, welcher zwar seiner Intensität nach sehr schwach ist, allein bei der grossen Berührungsfläche der Metallplatten mit der sauren Flüssigkeit durch seine Quantität sehr in Betracht kommt, endlich 3) die Wirkung, welche von der im engeren Sinne galvanischen Kette abhängt, welche durch die Metalldrähte gebildet wird, die als Polardrähte in die Röhre einmünden, und welche mit den grösseren Metallplatten in unmittelbarer Verbindung stehen, wenn der Metalldraht von einer anderen Beschaffenheit wie die Metallplatte ist, von welcher der-

1) Vergleiche meine Revision, S. 45.

selbe ausgeht. Es ist nämlich klar, dafs, wenn von den beiden Platten Zink und Kupfer, welche durch die Gasröhre mit einander verbunden werden, gleichmäfsig Kupferdrähte ausgehen, der eine Kupferdraht mit der Zinkplatte ein untergeordnetes galvanisches Element bildet, durch welches ein Strom (nach der dualistischen Ansicht ein positiver) erzeugt wird, der von dem Kupfer nach dem Zink gerichtet ist, und durch die ganze Kette geleitet, durch den entgegenstehenden Kupferdraht in die Röhre zurückgeführt wird, indem dieser mit seiner homogenen Kupferplatte keine solche Wirkung hervorbringt. Wird dem ersten Kupferdrahte ein Platindraht substituiert, so wird der Strom noch kräftiger seyn, wegen der gröfseren elektrischen Differenz des Zinks und Platins, dagegen wird er ganz wegfallen, wenn statt des Kupferdrahtes ein Zinkdraht genommen wird. Wird dagegen dem zweiten Kupferdrahte ein Platindraht substituiert, so wird ein Gegenstrom entstehen, durch welchen der von der Kette Zink-Kupfer abhängige geschwächt wird, und den Grundsätzen der Contacttheorie gemäfs wird die Wirkung keine gröfsere seyn, als diejenige, welche von der Wechselwirkung von Platin und Kupfer abhängt. Uebrigens konnten diese Ströme auch im günstigsten Falle nur sehr schwach seyn bei der sehr kleinen Fläche, mit welcher die Polardrähte mit der Flüssigkeit in Berührung sich befanden.

A, Versuche über die Ablenkung der Magnetnadel.

Die erste Reihe der Versuche betraf die Ablenkung der Magnetnadel, wobei also stets eine metallische Verbindung der Metallplatten stattfand. Die Säule fing unten mit Zink an und schlofs oben mit Kupfer. Die correspondirenden Platten Zink, Kupfer sollen auch hier, wie bei der Ladungssäule aus homogenen Platten, durch No. 1, 2, 3, 4. von aussen nach innen fortschreitend bezeichnet werden. Die Pappscheiben waren in allen Ver-

suchen mit einer mit 12 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure getränkt.

Um einen auffallenden Ausschlag der Magnetnadel zu haben, bedurfte es bei der grossen Oberfläche der Metallplatten keines Multipliers, sondern es war hinreichend den Strom des einfachen Elements durch einen einfachen Streifen von Messing gehen zu lassen, der über einer, einige Zoll langen, sehr empfindlichen Magnetnadel in paralleler Richtung mit derselben hinging. Mit welchen von den einzelnen Plattenpaaren 1, 2, 3, 4 der Streifen, dem indessen in vielen Fällen auch ein Multiplier mit 50 Windungen und einfacher Nadel substituiert wurde, verbunden ward, so fand die Ablenkung, sowohl der Richtung als der Grösse nach, jedesmal so statt, wie es die Theorie des elektrischen Stromes und des Einflusses des Leitungswiderstandes erfordert. War z. B. für No. 1, wo der elektrische Strom (nämlich der positive, auf den wir der Kürze halber nur Rücksicht nehmen) von oben nach unten, vom Kupfer nach dem Zink ging, die Ablenkung der Magnetnadel gemäss der Art der Verbindung der Enden des Multipliers oder des Streifens mit den beiden Platten $C' Z'$, die durch sie zur Kette geschlossen wurden, *westlich*, so war diese Ablenkung für No. 2 *östlich*, wenn nämlich dafür gesorgt wurde, daß dieselben Enden, wie zuvor, in das obere und untere Quecksilbernäpfchen getaucht wurden, für No. 3 wieder *westlich* und für No. 4 *östlich*. In Rücksicht auf *Stärke* zeigte sich die Ablenkung von No. 1 bis 4 stufenweis zunehmend, so daß, wenn No. 1 bei Anwendung des einfachen Messingstreifens eine Ablenkung von 25° hervorbrachte, No. 2 eine Ablenkung von 35° , No. 3 eine Ablenkung von 38° und No. 4 eine Ablenkung von 40° gab. Von dieser stufenweisen Zunahme kann Hr. Pohl's Polaritätstheorie kaum eine genügende Rechenschaft geben, sie ist aber vollkommen erklärlich nach der Contacttheorie, indem der Strom, dieser zufolge, stets im

geraden Verhältnisse der elektromotorischen Kraft und im umgekehrten des Leitungswiderstandes ist. Erstere war nun bei allen vier Plattenpaaren dieselbe, letzterer mußte aber abnehmen, und damit die Stärke des Stromes zunehmen in dem Verhältnisse, in welchem die Zahl der interpolirten Metallplatten und Tuchscheiben abnahm.

Da diese Versuche jedesmal mit den einzelnen Plattenpaaren für sich vorgenommen wurden, ohne daß die anderen Platten auf eine andere Weise, als in sofern sie als Leiter dienten, einwirkten, so sind sie eigentlich nicht vergleichbar mit den Versuchen der ersten Abtheilung, in denen zugleich die Platten der übrigen Paare metallisch durch Kupferdrähte mit einander verbunden waren.

Es wurden also nun diese analogen Versuche angestellt, und hiebei zeigte sich dann eine so große Abweichung der beiden Arten von Säulen mit einander, daß die von Hrn. Pohl versuchte Reduction der einen auf die andere als ganz unhaltbar erscheint. Die Versuche wurden so angestellt, daß, während das eine Metallplattenpaar, z. B. No. 1, mit dem Multiplicator in Verbindung stand, dessen Nadel durch die Größe ihrer Ablenkung als Maassstab für ihre Thätigkeit diente, die anderen Plattenpaare entweder alle zusammen, oder je zwei oder auch nur eines, metallisch geschlossen wurden, und ihre dadurch erregte Thätigkeit, der von derselben abhängige Strom sich zu dem ersteren noch hinzugesellte.

- 1) Im Allgemeinen zeigte sich die Wirkung des mit dem Multiplicator verbundenen Plattenpaares sehr verstärkt, wenn das in der Reihenfolge *unmittelbar vorangehende* oder unmittelbar *folgende* Paar durch metallische Verbindung der dasselbe constituirenden Zink- und Kupferplatte in Thätigkeit gesetzt wurde.
- 2) Die Verstärkung war größer durch die Erregung des in der Reihenfolge zunächst folgenden, diese

Reihe von aussen nach innen verfolgend, als durch die Erregung des unmittelbar vorhergehenden.

- 3) Beide an das zu prüfende Plattenpaar zunächst angränzende Plattenpaare brachten, wenn sie gleichzeitig erregt wurden, eine grössere Verstärkung hervor, als jedes einzeln für sich.
- 4) Die Thätigkeit des respectiven Plattenpaares wurde jedesmal auffallend geschwächt, und in den meisten Fällen sogar in die entgegengesetzte umgewandelt (indem gemäfs den jedesmaligen Umständen die *östliche* Ablenkung in die *westliche* oder umgekehrt übergang) durch die Erregung des um eines weiter entfernten Plattenpaares, so dafs also die abwechselnden Plattenpaare feindlich einander entgegenwirkten, sich neutralisirten, und die übrigbleibende Wirkung gleich der Differenz ihrer entgegengesetzten Thätigkeiten (Ströme), entweder die vorhergehende geschwächt, oder Null, oder auch die entgegengesetzte war.
- 5) Ein durch den Zwischenraum von zwei Plattenpaaren von dem ursprünglich erregten Plattenpaare getrenntes Paar verstärkt, wenn es nun gleichfalls durch metallische Schliessung in Thätigkeit gesetzt wird, die Wirkung des ersteren (durch die Gröfse der Ablenkung der Magnetnadel gemessen), und zwar in einem eben so hohen Grade, als nach 1. eines der zunächst angränzenden Plattenpaare.
- 6) Werden endlich aufser dem ursprünglich erregten Plattenpaare alle übrigen durch metallische Schliessung in Thätigkeit gesetzt, so ist das Resultat ihrer Zusammenwirkung dasselbe, als wenn blofs das zunächst angränzende am meisten verstärkende Paar in Thätigkeit gesetzt worden wäre.

Ich theile nun die Resultate verschiedener Versuche mit, welche als Belege dieser Gesetze dienen. Der Abkürzung halber und zur leichteren Uebersicht soll das

Plattenpaar, dessen Wirksamkeit unter verschiedenen Umständen durch die GröÙe der Ablenkung der Magnetnadel bestimmt wurde, und dessen Platten demnach mit den Enden des Multiplicators in Verbindung standen durch M mit der angehängten Nummer, die seine Lage in der Säule andeutet, die anderen Plattenpaare aber, die durch ihre metallische Verbindung, wodurch sie in galvanische Thätigkeit versetzt wurden, die Thätigkeit des ersteren modificirten, mit m und angehängter Zahl bezeichnet werden, und wenn mehrere Plattenpaare m nach der Reihe in Thätigkeit gesetzt wurden, so daß sie dann zusammenwirkten, so soll dieß durch das Zeichen $+$ angedeutet werden, wobei das, in der Reihe vorangehende auch das früher in Thätigkeit gesetzte war. So bedeutet z. B. in der dritten Reihe von Versuchen: $M_1 + m_3 + m_4 + m_1$, daß das zweite Plattenpaar durch den Multiplicator untersucht wurde, und nachdem bereits m_3 und m_4 geschlossen blieben, nun auch noch m_1 durch einen Kupferdraht geschlossen und in Thätigkeit gesetzt wurde.

Erste Reihe von Versuchen.

$$M_1 = 25^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_2 = 30^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_3 = 12^\circ \text{ O.}$$

$$M_1 + m_4 = 26^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_4 + m_2 = 30^\circ \text{ W.}$$

$$M_2 = 25^\circ \text{ O.}$$

$$M_2 + m_3 = 35^\circ \text{ O.}$$

$$M_3 = 28^\circ \text{ W.}$$

$$M_3 + m_4 = 40^\circ \text{ W.}$$

Zweite Reihe von Versuchen.

$$M_1 = 60^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_3 = 10^\circ \text{ O.}$$

$$M_1 = 40^\circ \text{ W.}$$

- $M_1 + m_4 = 60^\circ \text{ W.}$
 $M_1 + m_4 + m_2 = 80^\circ \text{ W.}$
 $M_1 + m_2 = 80^\circ \text{ W.}$
 $M_1 = 35^\circ \text{ W.}$
 $M_1 + m_3 = 12^\circ \text{ O.}$
 $M_2 = 25^\circ \text{ O.}$
 $M_2 + m_4 = 4^\circ \text{ W.}$
 $M_2 + m_4 + m_3 = 55^\circ \text{ O.}$
 $M_3 = 15^\circ \text{ W.}$
 $M_3 + m_2 = 60^\circ \text{ W.}$
 $M_3 + m_2 + m_1$ geringe Abnahme.
 $M_3 + m_2 + m_1 + m_4 = 70^\circ \text{ W.}$
 $M_3 = 20^\circ \text{ W.}$
 $M_3 + m_4 = 70^\circ \text{ W.}$
 $M_3 + m_4 + m_2 = 76^\circ \text{ W.}$
 $M_3 + m_4 + m_2 + m_1$ wie zuvor.
 $M_3 = 17^\circ \text{ W.}$
 $M_3 + m_1$ blieb unverändert.
 $M_4 = 55^\circ \text{ O.}$
 $M_4 + m_3 = 63^\circ \text{ O.}$
 $M_4 + m_3 + m_2$ kleiner Rückgang.
 $M_4 = 45^\circ \text{ O.}$
 $M_4 + m_2$ kleiner Rückgang.
 $M_4 + m_2 + m$ änderte nichts.

Dritte Reihe von Versuchen.

- $M_1 = 12^\circ \text{ W.}$
 $M_1 + m_2 = 55^\circ \text{ W.}$
 $M_1 + m_2 + m_3$ kleiner Rückgang.
 $M_1 + m_2 + m_3 + m_4$ keine Veränderung.
 $M_1 = 7^\circ \text{ W.}$
 $M_1 + m_3$ ganz auf Null zurück.
 $M_1 + m_3 + m_4$ blieb bei Null.
 $M_1 + m_2 + m_3 + m_4 = 45^\circ \text{ W.}$
-

$$M_2 = 20^\circ \text{ O.}$$

$$M_2 + m_2 = 70^\circ \text{ O.}$$

$$M_2 + m_2 + m_4 \text{ kaum merklicher Rückgang.}$$

$$M_2 + m_2 + m_4 + m_1 = 60^\circ \text{ O.}$$

$$M_2 = 10^\circ \text{ O.}$$

$$M_2 + m_4 = 3^\circ \text{ W.}$$

$$M_2 + m_4 + m_1 = 55^\circ \text{ O.}$$

Nach Wegnahme von m_4 keine merkliche Vermehrung.

Nachdem die Säule, ohne geschlossen zu seyn, einige Stunden in Ruhe gelassen war und von Neuem untersucht wurde, waren die Erscheinungen im Wesentlichen dieselben, nur war die Verminderung der Ablenkung bei Schließung des durch ein Plattenpaar getrennten Plattenpaares verhältnißmäßig geringer.

Vierte Reihe von Versuchen.

Diese Reihe von Versuchen hatte vorzüglich zum Zwecke auszumitteln, ob die Wirkung eines Plattenpaares, das durch den Multiplicator geschlossen war, durch die Ablenkung der Magnetnadel gemessen, in verschiedenem Grade verstärkt würde, je nachdem das zunächst nach innen gelegene Plattenpaar metallisch geschlossen, und dadurch ein neuer Strom eingeleitet wurde, der vermöge seiner Richtung den ersteren unterstützte. Es ist dabei jedesmal die erste größte Ablenkung, und der Ruhestand, zu welchem die Nadel nach einer Reihe von Oscillationen gelangte, angegeben. Die gleichen Versuche wurden unmittelbar nach einander wiederholt. Auch hier wurden, wie bei jeder neuen Reihe, neue Pappscheiben angewandt.

$$M_1 = 50^\circ, \text{ Ruhestand } 15^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_2 = 120^\circ, \text{ Ruhestand } 55^\circ \text{ W.}$$

$$M_2 = 40^\circ, \text{ Ruhestand } 13^\circ \text{ O.}$$

$$M_2 + m_1 = 110^\circ, \text{ Ruhestand } 50^\circ \text{ O.}$$

$M_2 + m_3 = 160^\circ$, Ruhestand 70° O.

$M_2 + m_3 + m_1 =$ Ruhestand 75° O.

$M_3 = 70^\circ$, Ruhestand 30° W.

$M_3 + m_4 = 100^\circ$, Ruhestand 50° W.

$M_3 + m_2 = 100^\circ$, Ruhestand 50° W.

$M_3 + m_2 + m_4$, Zunahme bis 70° Ruhestand 60° W.

$M_1 = 40^\circ$, Ruhestand 10° W.

$M_1 + m_2 = 100^\circ$, Ruhestand 40° W.

$M_2 = 20^\circ$, Ruhestand 5° O.

$M_2 + m_1 = 105^\circ$, Ruhestand 45° O.

$M_2 + m_3 = 110^\circ$, Ruhestand 50° O.

$M_2 + m_3 + m_1$, Zunahme, Ruhestand 60° O.

$M_3 = 60^\circ$, Ruhestand 25° W.

$M_3 + m_4 = 90^\circ$, Ruhestand 45° W.

$M_3 + m_2 = 90^\circ$, Ruhestand 45° W.

$M_3 + m_2 + m_4$, Zunahme Ruhestand 55° W.

$M_3 + m_4 + m_2$, Ruhestand 50° W.

$M_3 = 20^\circ$ W.

$M_3 + m_1$, geringer Rückgang.

$M_2 + m_3$, Ruhestand bei 50° , als m_3 geöffnet wurde war der Ruhestand bei 10° O.

$M_2 + m_1$, Ruhestand bei 45° , als m_1 geöffnet wurde Ruhestand bei 70° O.

Fünfte Reihe von Versuchen.

Der Zweck dieser Versuche war vorzüglich die Theilung der Ströme, und insbesondere die Wirkung eines Gegenstromes recht deutlich zu machen. Zu diesem Zwecke wurde eine Säule mit abwechselnden Kupfer- und Zinkplatten, wie Fig. 19 Taf. I, errichtet, die nur aus drei Paaren von correspondirenden Zink- und Kupferplatten bestand, und in welcher das dritte Paar von

Zink und Kupfer nicht durch eine feuchte Pappe, sondern durch eine recht trockne Glasplatte von einander getrennt war, wodurch also der Durchgang des Stroms durch die ganze Säule hindurch gehemmt ward. Die Resultate der Versuche waren folgende:

M_1 , keine Wirkung.

M_2 , keine Wirkung.

M_3 , keine Wirkung.

$M_3 + m_2 = 150^\circ$, Ruhestand 55° W.

$M_3 + m_2 + m_1$, kaum merklicher Rückgang.

$M_3 + m_1$, keine Wirkung.

In diesen verschiedenen Reihen von Versuchen tritt dasselbe Plattenpaar, für sich allein geprüft, bei wiederholter Prüfung immer mit einem geringeren Werthe auf, was eine nothwendige Folge der durch die Ladung erfolgten Schwächung ist. Dafs auch die relativen Werthe der Ablenkungen in den verschiedenen Reihen von Versuchen einander nicht ganz gleich sind, kann nicht unerwartet seyn, da es bei dem oft wiederholten Umbau der Säule unmöglich ist, die Umstände vollkommen gleich wieder herzustellen, wenn gleich für vollkommene Reinigung der Platten möglichst gesorgt wurde, auch jedesmal neue Pappscheiben von gleicher Dicke und möglichst gleicher Befeuchtung angewandt wurden. Eine etwas weniger gleichförmige Berührung zwischen den Metallplatten und den feuchten Pappen konnte in einem neuen Versuche eine Schwächung ihres elektrischen Stromes wegen der geringeren Leitung zur Folge haben. Auch ist es fast unmöglich, bei wiederholten Versuchen die völlig gleiche Befeuchtung wieder herzustellen, von welcher die Gleichheit der Leitung so wesentlich abhängt.

Nach Hrn. Prof. Pohl soll nun zwischen dieser, aus abwechselnden heterogenen Platten bestehenden Säule, und derjenigen, die aus homogenen Platten zusammengesetzt, und nur durch ein einziges Paar von Erregerplatten in Thätigkeit gesetzt wird, eine vollkommene Ana-

logie in Hinsicht auf abwechselnde Polaritäten stattfinden, so zwar, daß wenn diese letztere Säule unten mit Zink anfängt und oben mit Kupfer schließt, und die durch nasse Pappscheiben von einander getrennten Metallplatten z. B. von Kupfer sind, und wir die durch Metalldrähte zu einem Plattenpaare mit einander verbundenen correspondirenden Platten durch gleiche Nummern 2, 3, 4, das Erreger-Plattenpaar aber durch No. 1 bezeichnen, die untere, dem Zink gegenüberstehende Kupferplatte No. 2 die Rolle des Kupfers, dagegen die obere Kupferplatte No. 2 die Rolle einer *Zinkplatte*, dagegen die untere Kupferplatte No. 3 die Rolle einer *Zinkplatte*, die obere No. 3 dagegen die einer Kupferplatte, endlich die Platte No. 4 die Rolle einer Kupferplatte, und die obere Kupferplatte No. 4 die Rolle einer *Zinkplatte* übernehmen soll. Wie wenig aber diese Annahme durch die Erfahrung bestätigt werde, werden die nachfolgenden Versuche auf das evidenteste darthun. Zur Bezeichnung der Ergebnisse dieser Versuche mögen dieselben Zeichen wie oben dienen. Das mit dem großen M bezeichnete Plattenpaar ist jedesmal dasjenige, dessen Thätigkeit durch die Abweichung der Magnetnadel geprüft wurde, durch m und die angehängte Zahl werden diejenigen Plattenpaare bezeichnet, welche durch ihre metallische Schließung jene Thätigkeit von M modificirten, und das Zeichen $+$ deutet die Folgereihe an, in welcher sie geschlossen wurden, wobei stets bei dem Hinzukommen einer neuen Schließung die frühere fort dauerte.

$$M_1 = 26^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_2 = 30^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_3 = 28^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_4 = 27^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_2 + m_3 = 33^\circ \text{ W.}$$

$$M_1 + m_2 + m_3 + m_4 = 33^\circ \text{ W.}$$

Die Plattenpaare M_2 , M_3 , M_4 zeigen für sich allein durch den Multiplicator geprüft, wie sich von selbst

versteht, als ganz homogene Platten, gar keine Wirkung. Allein während jene erste Reihe von Versuchen angestellt wurde, mußte nothwendig in Folge der Einwirkung der Erregerplatten eine Ladung stattfinden, und die Wirkung dieser Ladung zeigte sich auch wirklich dadurch, daß das Plattenpaar 2, das während der Einwirkung der Erregerplatten, die selbst eine westliche Ablenkung bewirkten, eine östliche Ablenkung veranlaßte, nunmehr nach Oeffnung der Erregerplatte, für sich allein geprüft, eine *westliche* Ablenkung veranlaßte.

$$M_2 = 10^\circ \text{ W.}$$

$$M_2 + m_1 = 20^\circ \text{ O.}$$

$M_3 = 4^\circ \text{ W.}$ (ohne allen Zweifel gleichfalls in Folge der vorhergegangenen Ladung, die in diesem Plattenpaare nur eine geringe Wirkung hervorbringen konnte, da während der Einwirkung der Erregerplatten seine östliche Thätigkeit bedeutend geringer war als die des Plattenpaares No. 2).

$$M_3 + m_1 = 15^\circ \text{ O.}$$

$$M_3 + m_1 + m_2 = 6^\circ \text{ O.}$$

$$M_3 \text{ (von Neuem geprüft)} = 6^\circ \text{ W.}$$

$$M_3 + m_4, \text{ kaum merklich mehr westlich.}$$

$$M_4 = 4^\circ \text{ W.}$$

$$M_4 + m_1 = 10^\circ \text{ O.}$$

$$M_4 + m_1 + m_2 = 4^\circ \text{ O.}$$

$$M_4 + m_1 + m_2 + m_3, \text{ schwach westlich.}$$

Vergleicht man nun die Resultate dieser Versuche mit denjenigen der Säule mit abwechselnden heterogenen Platten, so zeigt sich auch nicht die geringste Uebereinstimmung derselben, und die ganze Theorie der abwechselnden Polaritäten erscheint als völlig unhaltbar, während alle Erscheinungen in dem Volta'schen Erklärungsprincipe mit gehöriger Rücksicht auf den verschiedenen Leitungswiderstand und das Gesetz, welchem elek-

tri-

trische Ströme in ihrer Leitung folgen, ihre ganz genügende Erklärung finden.

Zwischen den Erfolgen in der ersten und zweiten Säule findet der wesentliche Unterschied statt, daß in der ersteren die Thätigkeit irgend eines Plattenpaares nur durch die metallische Schließung der zunächst angrenzenden Plattenpaare erhöht, durch die Schließung des um ein Plattenpaar weiter entfernten Plattenpaares dagegen vermindert, und selbst in die entgegengesetzte umgewandelt wurde, während in der zweiten Säule die Schließung jedes Plattenpaares die Wirkung erhöhte. Dieser letztere Erfolg ist leicht begreiflich, weil durch die Schließung jedes Plattenpaares der Leitungswiderstand vermindert, der elektrische Strom beschleunigt wurde, ohne daß das nun mit in Conflict gezogene Plattenpaar von eigener Thätigkeit etwas hinzubachte. Auch nahm die Wirkung ganz in dem Verhältnisse zu, in welchem die neue Schließung die Leitung mehr begünstigen mußte. So wirkte also die Schließung des Plattenpaares No. 2 am vortheilhaftesten, weniger vortheilhaft die Schließung von No. 3, weil in diesem Falle der Leitungswiderstand von zwei Abwechslungen noch zu überwinden war, und den geringsten Einfluß mußte die Schließung des vierten Plattenpaares haben, durch welche nur 1^o gewonnen wurde, weil in diesem Falle der Leitungswiderstand von drei Abwechslungen noch fortbestand.

In den Versuchen mit dem zweiten, dritten und vierten Plattenpaare, die für sich allein nur eine schwache westliche Ablenkung der Magnetnadel bewirkten, mußte das Hinzuziehen des Erreger-Plattenpaares durch seinen überwiegenden Strom, der für sich allein eine starke östliche Ablenkung veranlaßte, nothwendig die westliche Ablenkung aufheben, und das Resultat war eine schwächere östliche Ablenkung, als die Differenz der westlichen und der für sich allein betrachtet starken östlichen

Ablenkung. Dafs das Hinzuziehen von m_2 die Ablenkung verminderte, ist eine nothwendige Folge davon, dafs der grösste Theil des östlich wirkenden Stromes der Erregerplatten nun durch den Verbindungsdraht 2 abgeleitet wurde, und nur noch ein geringer Theil zum Plattenpaare No. 3 gelangte, und auf gleiche Weise erklären sich alle übrigen Erfolge in dieser Säule.

Ganz anders verhält sich die Sache in der ersten Säule, wo jedes neu hinzugezogene Plattenpaar durch seine *eigene galvanische* Thätigkeit, durch seinen eigenen Strom einwirkte, der für die auf einander folgenden Plattenpaare die entgegengesetzte Richtung hatte. Betrachten wir das Plattenpaar 1 für welches der elektrische Strom (der positive) vom oberen Kupfer nach dem unteren Zink gerichtet war, und demgemäfs eine Ablenkung der Magnetnadel, z. B. eine *westliche*, von 25° (Erste Reihe der Versuche) hervorbrachte, so mußte durch die Schließung des zweiten Plattenpaares diese *westliche* Ablenkung oder der Strom, der sie veranlafste, aus einem doppelten Grunde verstärkt werden (sie stieg auf 30°), erstlich weil durch die Einführung eines dicken Metalldrahtes die Leitung befördert wurde, dann aber auch, weil ein neuer Strom, nämlich der des zweiten Plattenpaares, hinzukam, der in demselben Sinne wie derjenige des ersten wirkte, indem die positive Elektrizität des Zinks jeden ihr dargebotenen Weg, um sich mit der negativen des Kupfers auszugleichen, einschlagen mußte, folglich nicht blofs den Weg abwärts durch die Platten 3, 4, 4, 4, um zu 2 zu gelangen, sondern auch aufwärts und so fort von dem Kupfer 1 durch den Multiplicator nach dem Zink 1, und so zu dem Kupfer 2, und somit den Strom verstärkte, der vom Kupfer 1 zum Zink 1 ging. Auf eine ganz entgegengesetzte Weise mußte aber eben darum die Schließung des Plattenpaares No. 3 wirken. Auch hier mußte die positive Elektrizität des Zinks No. 3 jeden Weg einschlagen, der ihr

angeboten wurde, um sich mit der negativen des Kupfers 3 auszugleichen — der elektrische (positive) Strom ging also nicht blofs vom Kupfer 3 zum Zink 3 und zurück aufwärts durch das Kupfer 4 und den Zink 4, sondern auch abwärts durch das Kupfer 2 und das Zink 1 zum Kupfer 1, und so fort durch Zink 2, nach dem Kupfer 3, folglich in entgegengesetzter Richtung von dem Strome, der von dem Kupfer 1 zum Zink 1 ging. Sofern nun dieser letztere Strom wegen des grossen Widerstandes in den vielen Windungen des Multipliers als der schwächere angenommen werden mufs, so mufste ersterer das Uebergewicht über ihn erhalten, und somit die westliche Ablenkung nicht blofs aufgehoben, sondern in die entgegengesetzte verwandelt werden. Auf ähnliche Weise erklären sich alle übrigen Erfolge, und diese Erscheinungen liefern also einen neuen sehr interessanten Beitrag zu analogen Thatsachen in Betreff der Art der Fortleitung elektrischer Ströme.

B. Versuche über chemische Wirkungen.

Die chemischen Wirkungen, von welchen hier die Rede seyn wird, beziehen sich auf die Erscheinungen, welche sich in einer Gasentbindungsröhre darstellen, wenn diese statt eines Metalldrahtes die zu einem Paare gehörigen correspondirenden Platten mit einander verbindet, wie Fig. 18 *b* Taf. I darstellt. Es ist bereits oben auf den wesentlichen Unterschied dieser beiden Arten von Verbindung aufmerksam gemacht, und dabei bemerkt worden, dafs Hr. Prof. Pohl diesen wesentlichen Unterschied nicht gelten läfst. S. 604 des Aufsatzes des Hrn. Pohl heifst es daher: »Man kann auch leicht mit einer solchen alternirenden Säule in einer Gasentbindungsröhre, die zwei Kupferdrähte enthält, das Wasser zersetzen. Schliesst man an der Stelle eines der Schließungsdrähte mit solchem Zersetzungsapparat, so erscheint

das Hydrogen, wenn Z und K durch ihn verbunden werden, links an dem mit Z verbundenen Drahte, dagegen zeigt es sich, wenn K' und Z' damit verbunden werden, rechts bei Z' . Bei der Verbindung des folgenden Paares Z'' und K'' tritt es wieder links bei Z'' , und wenn endlich K''' und Z''' geschlossen wird, abermals rechts bei Z''' ; während in jedem dieser Fälle der andere Draht ohne sichtbare Gasentbindung oxydirt wird. Es ist hiebei noch besonders anzumerken, daß wenn die Platten groß, mindestens etwa 3" breit sind, und das Wasser in dem Entbindungsrohr, welches die beiden Kupferdrähte enthält, mit Schwefelsäure etwas stark gesäuert ist, das Wasserstoffgas, der geringen Zahl der Elemente ungeachtet, dennoch in vollen Strömen so reichlich erscheint, daß seine Quantität binnen kurzer Zeit sehr bestimmt gemessen und verglichen werden kann. Wenn dagegen der Draht von *Platin* ist, so hat man bei so wenigen Elementen immer nur eine äußerst schwache, oft kaum bemerkliche Gasentbindung, eine Erscheinung, die an sich und im Zusammenhange mit andern Ergebnissen noch als Gegenstand besonderer Untersuchung von Wichtigkeit ist.

Der äußere Anschein kann allerdings zu der Annahme verführen, daß die durch eine Gasröhre verbundenen Platten durch dieselben Kräfte und nach demselben Gesetze thätig sind, als wenn sie durch einen Metalldraht mit einander verbunden werden, indem, wenn man auf das Auftreten des Hydrogens und Oxygens Rücksicht nimmt, der Strom ganz dieselbe Richtung hat, wie sie durch den Multiplikator angezeigt wird, wenn dieser die metallische Verbindung vermittelt. Wir haben aber bereits oben den wesentlichen Unterschied angedeutet, den wir im Geiste der Volta'schen Theorie zwischen einem, durch einen Metalldraht geschlossenen Paare Zink und Kupfer, und eben diesem Paare, wenn eine Flüssigkeitsschicht ihre Verbindung vermittelt, annehmen. Nun

trifft es sich aber, daß, weil das Kupfer mit der mit saurem Wasser getränkten Pappe sich in Berührung befindet und *Zink* ihm gegenübersteht, ersteres mit der Säure positiv, letzteres negativ wird ¹⁾, woraus dann ein elektrischer Strom aus der Kupferplatte durch den Kupferdraht in die Flüssigkeit der Röhre, aus dieser in den Kupferdraht, der mit der Zinkplatte in Verbindung steht, endlich aus diesem in die Zinkplatte und aus dieser in die saure Flüssigkeit sich ergibt, der folglich ganz dieselbe Richtung hat, wie wenn das Kupfer unmittelbar durch einen Metalldraht mit dem Zink verbunden ist, wovon eben das gesetzmäßige Auftreten des Hydrogens und Oxygens abhängt.

Die von dem durch die Gasentbindungsröhre geschlossenen Plattenpaar abhängige Thätigkeit (chemische Wirkung) wird nun aber durch die Mitwirkung der anderen Plattenpaare, die entweder einzeln, oder je zwei oder alle drei zugleich durch Metalldrähte geschlossen werden, eben so mannichfaltig modificirt, wie die Ablenkung der Magnetnadel, nämlich bald verstärkt, wie der hinzutretende Strom in der gleichen Richtung geht, bald geschwächt oder umgekehrt, so daß das Hydrogen nunmehr da auftritt, wo vorher Oxydation stattfand, und umgekehrt; Erscheinungen, welche Hr. Prof. Pohl gar nicht berücksichtigt hat, und die ihre sehr naturgemäße Erklärung in den Gesetzen, nach welchen die Ströme, der Volta'schen Theorie gemäß, ihre Richtung nehmen müssen, in den Gesetzen der Leitung und ihres Widerstandes finden. Im Allgemeinen stimmten die verschiedenen Modificationen des chemischen Processes mit den oben ausführlich mitgetheilten Modificationen der Ablenkung der Magnetnadel überein, nur war es nicht möglich so genaue numerische Werthe anzugeben, und was hier folgt beruht stets nur auf einer ungefähren Schätzung.

Befand sich in der Glasröhre bloßes destillirtes Was-

1) Vergl. meine Revision, S. 54.

ser, so fand, mit welchem der vier Plattenpaare auch dieselbe verbunden, und ob eins, zwei oder alle drei übrigen Plattenpaare durch metallische Schließung in Thätigkeit gesetzt wurden, keine merkliche Gasentbindung statt, sie wurde aber sogleich sehr auffallend, wenn Salmiakauflösung, noch mehr wenn verdünnte Schwefelsäure angewandt wurde, auf welche letztere die jetzt mitzutheilenden Erfolge sich beziehen.

Auch ohne dafs eines der andern Plattenpaare metallisch geschlossen wurde, zeigte jedes Plattenpaar, mit der Gasentbindungsröhre verbunden, eine merkliche Entbindung von Wasserstoffgas an dem Drahte, der mit der Zinkplatte in Verbindung stand, und daher begreiflich bald auf der rechten, bald auf der linken Seite, wenn die Drähte in derselben Ordnung mit den Metallplatten verbunden wurden. Die Gasentbindung war aber immer viel schwächer, als wenn das am günstigsten mitwirkende Plattenpaar metallisch geschlossen wurde, in welchem Falle sie wohl verdreifacht wurde. Die Plattenpaare gaben in derselben Ordnung mehr Gas, in welcher sie von aussen nach innen lagen, was ganz begreiflich ist, weil in derselben Ordnung auch der Leitungswiderstand mehr abnahm, der gleiche elektrische Strom eine immer geringere Anzahl von abwechselnden Platten und nassen Schichten zu durchlaufen hatte.

Die Gasentbindung wurde auffallend verstärkt durch die metallische Schließung des zunächst angränzenden, nach aussen oder innen gelegenen Paares, aber immer mehr durch die metallische Schließung des mehr nach innen gelegenen Paares. So wurde die Wirkung von No. 2 mehr verstärkt, wenn No. 3 metallisch, als wenn No. 1 zugleich metallisch geschlossen wurde, eben so wurde 3 viel mehr verstärkt durch die metallische Schließung von No. 4, als von No. 2, eben so wurde No. 1 durch die metallische Schließung von No. 2 weit mehr verstärkt, als No. 2 durch die metallische Schließung von

No. 1. Dafs sowohl bei der metallischen Schliessung des zunächst nach aussen als des zunächst nach innen liegenden Plattenpaares die Wirkung des durch die Gasröhre verbundenen Plattenpaares sehr auffallend verstärkt wurde, stimmt ganz mit den Resultaten über die Ablenkung der Magnetnadel überein; dabei zeigte sich aber stets die metallische Schliessung des nach innen liegenden Plattenpaares viel kräftiger als die des nach aussen liegenden Plattenpaares, also bei Schliessung von No. 2 durch die Gasröhre, nach der Stärke des Gasstromes beurtheilt, war No. 3 wirksamer als No. 1, bei Verbindung von No. 3 durch die Gasröhre, No. 4 wirksamer als No. 2, auch zeigte sich die reichlichere Gasentwicklung, wenn No. 1 mit der Gasröhre verbunden war, und No. 2 metallisch geschlossen wurde, als in dem Falle der Verbindung von No. 2 durch die Gasröhre und der metallischen Schliessung von No. 1.

Gerade so wie in den Versuchen über die Ablenkung der Magnetnadel hob die metallische Schliessung des durch ein Plattenpaar getrennten Paares alle Gasentwicklung auf, welche die Gasröhre für sich allein gegeben hatte. So verschwand alles Gas bei Verbindung der Gasröhre mit No. 1, wenn No. 3 metallisch geschlossen wurde, eben so verschwand alle Gasentwicklung in der mit No. 2 verbundenen Gasröhre, wie No. 4 metallisch geschlossen wurde; dagegen wurde die Gasentwicklung der mit No. 3 verbundenen Gasröhre nur geschwächt, nicht ganz aufgehoben, wie No. 1, das zwar auch durch ein Plattenpaar getrennt, *aber nach aussen* gelegen war, metallisch geschlossen wurde. Die metallische Schliessung des durch zwei Plattenpaare getrennten Plattenpaares *verstärkte* dagegen die Gasentbindung. Diese Combination konnte nur für zwei Fälle stattfinden, nämlich für No. 1 durch die Gasröhre geschlossen, wenn No. 4 metallisch geschlossen wurde, und für No. 4 durch die Gasröhre geschlossen bei metallischer Schliessung von

No. 1, doch war im ersteren Falle die Verstärkung viel auffallender als im zweiten Falle.

Wenn die Gasentbindung durch die metallische Schließung des am günstigsten wirkenden, nämlich des *zunächst nach innen* gelegenen Plattenpaares, ihr Maximum zeigte, so wurde nichts im Wesentlichen darin geändert, wenn nun auch das durch zwei Plattenpaare getrennte ungünstig wirkende Plattenpaar metallisch geschlossen wurde, es blieb demnach die Gasentwicklung von No. 1 unverändert, wenn nach metallischer Schließung von No. 2, nun auch No. 3 metallisch geschlossen wurde, eben so von No. 2, wenn nach metallischer Schließung von No. 3, nun auch No. 4 metallisch geschlossen war, eben so war die Gasentbindung von No. 4 verstärkt durch metallische Schließung von No. 3 wenn nun auch No. 2 metallisch geschlossen wurde. Waren außer dem durch die Gasröhre geschlossenen Plattenpaare alle übrigen Plattenpaare metallisch geschlossen, so schien die Wirkung (verstärkte Gasentwicklung) *merklich* dieselbe, als wenn bloß das am günstigsten wirkende Plattenpaar (das *zunächst nach innen* gelegene) allein metallisch geschlossen wäre, wurde aber dieses geöffnet, während die anderen geschlossen blieben, so hörte sogleich alle Gasentwicklung auf. Da die Möglichkeit vorhanden war, daß bei Anwendung von Kupferdrähten die durch den einen Kupferdraht mit der Zinkplatte gebildete galvanische Kette (im Sinne der Volta'schen Theorie) die Gasentwicklung bestimmt habe, die dann gerade auch an diesem Kupferdrahte, an welchem sie wirklich sich zeigte, zum Vorschein kommen mußte, so wurden den Kupferdrähten Zinkdrähte substituiert; es blieb aber alles unverändert; wurde dagegen dem Kupferdrahte an der Kupferplatte, der jedesmal als Oxygendraht auftrat, ein Platindraht substituiert, so war die Gasentbindung schwächer, wie dies auch von Hrn. Prof. Pohl beobachtet worden ist.

Wir haben absichtlich diese Erfolge im größten Detail beschrieben, weil sie vorzüglich geeignet sind, das

Bild der Ströme und ihrer Richtungen vor Augen zu stellen. Hr. Pohl ist billig genug, eine solche Erklärung aus der Contacttheorie aufzustellen; allein wir müssen seine Hülfe ablehnen, da sie am Ende sich selbst wieder aufhebt. Zur Deutung der Erscheinungen ist es nicht durchaus nöthig, jene Säule aus alternirenden Platten als aus zwei Doppelketten zusammengesetzt zu betrachten, da diese Auffassung nur in dem Falle ihre Anwendung findet, wenn alle Plattenpaare gleichzeitig geschlossen sind. Allein das Studium der Erscheinungen bei partiellen Schließungen giebt erst den vollen Aufschluss über die Vorgänge in dieser Säule, und hier zeigen sich dann allerdings zwei einander entgegengesetzte sich destruierende Ströme, die weit entfernt, die ganze Erklärung, wie Hr. Pohl will, problematisch zu machen, vielmehr zum Prüfstein ihrer Richtigkeit werden. Sobald wir annehmen, daß elektrische Ströme, welchen mehr als ein Weg der Leitung zu ihrer Ausgleichung dargeboten ist, sich in diesen Wegen theilen, folgen alle jene Erscheinungen aus der Volta'schen Theorie von selbst, und für eine solche Theilung sprechen alle That-sachen in Betreff der Leitung elektrischer Ströme. Wenn $Z_1 K_1$ durch die Gasröhre verbunden sind, geht, wie oben bereits bemerkt, der elektrische (positive) Strom von dem Kupfer, das mit der Schwefelsäure positiv elektrisch wird, nach dem Zink durch die Gasröhre, und der Strom dringt folglich in den Draht ein, der mit der Zinkplatte verbunden ist, an welchem demnach das Hydrogengas auftritt. Wird nun das zweite Plattenpaar metallisch geschlossen, so wird auf bekannte Weise ein Strom vom Kupfer 2 nach dem Zink 2 eingeleitet, der sich in letzterem theilt, einerseits nach innen geht, um wieder zum K_2 zu gelangen, andererseits aber durch die an das Z_2 angränzende feuchte Pappe nach dem K_1 sich wendet, um in derselben Richtung wie der vom $K_1 Z_1$ abhängende Strom durch die Gasröhre seinen Weg zu

nehmen, und so am Ende auch zum K_2 zu gelangen, wodurch also der erste Strom offenbar verstärkt wird. Wird dagegen das dritte Plattenpaar geschlossen, so entsteht offenbar ein Strom in entgegengesetzter Richtung, indem der sich in dem Z_2 theilende Strom, dem einen Theile nach, nach dem Z_1 gelangt, und folglich die Gasröhre in entgegengesetzter Richtung von derjenigen, die von K_1 nach den Z_1 geht, durchströmt, und die Wirkung dieses letzteren vernichtet. Wird dagegen das vierte Plattenpaar metallisch geschlossen, so entsteht abermals ein Strom, dessen einer Theil, nämlich der nach aussen sich wendende, die gleiche Richtung hat wie derjenige, der vom K_1 nach den Z_1 geht, und daher folglich nur damit die Gasentbindung verstärkt. Auf ganz ähnliche Weise erklären sich alle übrigen Fälle. Dafs die metallische Schliessung des zunächst angränzenden nach innen gelegenen Plattenpaares eine gröfsere Verstärkung bewirkt, als die des nach aussen gelegenen Plattenpaares, hat seinen Grund darin, dafs jene Schliessung an und für sich einen stärkeren Strom giebt wegen des geringeren Leitungswiderstandes bei der geringeren Anzahl von Abwechslungen. Dafs die durch Schliessung des zunächst angränzenden Plattenpaares erhaltene Verstärkung der Gasentbindung nicht aufgehoben wird, wenn nun auch das darauf folgende ungünstig wirkende Plattenpaar geschlossen wird, erklärt sich daraus, dafs dem nach aussen gerichteten ungünstig wirkenden Theile dieses letzteren Stromes der nach *innen* gerichtete Theil des ersten Stromes entgegenwirkt und ihn im Gleichgewichte hält.

Vergleicht man nun vollends die chemische Wirkung dieser aus alternirenden heterogenen Platten zusammengesetzten Säule mit derjenigen, in welcher die Zwischenplatten homogen von Zink oder Kupfer sind, so zeigt sich auch nicht die geringste Aehnlichkeit. Wurde nämlich das Paar Erregerplatten durch eine Gasröhre ge-

geschlossen, so zeigte sich kaum eine merkliche Gasentwicklung, die etwas verstärkt wurde, man mochte nun die Kupfer- (oder Zink-) Platten 2, oder 3, oder 4 einzeln oder alle gleichzeitig schliessen, weil nämlich die Schliessung hier in allen Fällen die Durchleitung des durch die Gasröhre gehenden Stromes beförderte. Wurde dagegen die Gasröhre mit der Kupferplatte 2, oder 3, oder 4, verbunden, während zugleich die Erregerplatten metallisch geschlossen waren, so zeigte sich in keinem Falle eine merkliche Wirkung.

Da durch die Versuche unter I. aufser allen Zweifel gesetzt ist, dass jene abwechselnden Polaritäten der correspondirenden Platten einer gewöhnlichen Ladungssäule, wie Hr. Pohl sie annimmt, in der Erfahrung nicht gegeben sind, so scheint es auch überflüssig, die von Hrn. Prof. Pohl aufgestellte Erklärung dieses Vorganges näher zu würdigen. Ich erlaube mir nur die Bemerkung, dass die Theorie der Vertheilung nimmermehr zu einem solchen Resultate abwechselnder Polaritäten führen kann. Denn wollten wir auch Hrn. Pohl zugeben, dass das positive Zink des Erregerpaares das angränzende f in $-+$ differentiire, und eben so das negative Kupfer des Erregerpaares das angränzende f in $+ -$, dass ferner das $+$ des ersten f in der Kupferplatte 2 auch ein $-+$, und das $+$ des zweiten f in der daran stössenden Kupferplatte 2, ein $-+$ hervorrufe, dass ferner das $+$ und $-$ der beiden Kupferplatten sich durch den verbindenden Kupferdraht ausgleichen, und so jede Kupferplatte einseitig polarisirt die untere negativ, die obere positiv zurückbleibe, wo dann die erstere auf gleiche Weise die auf sie nach innen folgende Kupferplatte positiv, die obere dagegen die unter ihr nach innen liegende negativ polarisire, so ist diese Wirkung darum nicht zuzugeben, weil ja das $-$ der unteren Kupferplatte durch das $+$ des an sie angränzenden f , durch welches dieses Minus hervorgerufen ist, voll-

kommen gebunden wird, und den vertheilenden Proceß nicht weiter fortsetzen kann.

Das Resultat der bisherigen Erörterungen läßt sich nun in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1) Die homogenen Platten einer sogenannten Ladungssäule, welche durch die metallische Schließung eines Paares heterogener Platten von Zink und Kupfer, durch welche sie geschlossen ist, erregt wird, zeigen, wenn die einander correspondirenden Platten zu einem Paare durch einen Metalldraht geschlossen werden, keine abwechselnde, sondern ganz gleichartige, derjenigen der Erregerplatten entgegengesetzte Polarität, die von außen nach innen abnimmt, und alle Erscheinungen einer solchen Säule lassen sich befriedigend erklären, wenn man einen in einer und derselben Richtung gehenden elektrischen Strom annimmt, der von dem Paare Erregerplatten ausgeht, und die entgegengesetzte Richtung des Stromes dieses letzteren Paares hat.

2) Ladungssäulen aus Metallplatten, die nur eine geringe Ladung annehmen, wie aus Zinkplatten, zeigen diese Erscheinungen auf das Bestimmteste. In Ladungssäulen aus Platten, die leicht eine Ladung annehmen, wie aus Kupferplatten, können einzelne Anomalien vorkommen, die ihren Grund in einer Ladung haben.

3) Säulen aus alternirenden heterogenen Platten, die sonst eben so construirt sind, wie die ersteren, zeigen in ihrem Verhalten keine Aehnlichkeit mit diesen, sondern ihre Polaritäten oder elektrischen Ströme erfolgen ganz dem Gesetze gemäß, nach welchem heterogene Metalle durch ihre wechselseitige metallische Berührung in entgegengesetzte elektrische Spannung treten.

4) Elektrische Ströme, welchen zu ihrer Ausgleichung mehrere Wege der Leitung offen sind, vertheilen sich auf dieselben in allen den Fällen, wo ein einzelner einen in Betracht kommenden Leitungswiderstand darbietet, und schlagen selbst im Anfange entgegengesetzte

Wege ein, wenn nur dieselben am Ende gleichmäfsig zu demselben Ziele führen.

5) Einfache Ketten von heterogenen Metallen, die in der Spannungsreihe weit genug aus einander liegen, wie Zink und Kupfer, wenn sie mit einer grofsen Oberfläche mit stark chemisch wirkenden Flüssigkeiten in Berührung stehen, sind kräftig genug, um Wasser zu zersetzen, wenn sie blofs durch die Gasentbindungsröhre mit einander in Verbindung gesetzt werden, und keine unmittelbare metallische Berührung zwischen ihnen stattfindet, doch ist der dadurch erregte elektrische Strom schwächer, als der unter gleichen Umständen durch ihre metallische Berührung erregte. Die Richtung beiderlei Ströme ist aber dieselbe.

IV. Ueber die Thermoelektricität der Krystalle; von Dr. W. Hankel.

(Vom Verfasser gemachter Auszug aus seiner Dissertation: *De thermoelectricitate crystallorum. Halae 1839.*)

Da unter den bisher zur Untersuchung der Thermoelektricität der Krystalle angewandten Verfahrensarten keine zu finden war, welche mir zu einer längeren Reihe von Untersuchungen anwendbar schien, so suchte ich zunächst nach einer neuen, welche mit grofser Bequemlichkeit und Einfachheit auch hinlängliche Genauigkeit in der Beobachtung der Elektricität verbände, und eine Bestimmung der Temperatur des erwärmten Krystalles zuliefse. Diefs gelang mir auch bald mit Hülfe des Bohnenberger'schen Elektrometers, und diese bis jetzt von mir angewandte Methode ist kurz folgende.

Ich befestige an den Stift des Elektrometers, welches das Goldblättchen trägt, einen sehr dünnen biege-

samen Draht; am besten eignet sich hiezu der von einer überspannenen Guitarrsaite abgewickelte, dessen Windungen noch nicht ganz ausgezogen sind. Mit dem andern Ende dieses Drahtes, welches durch eine Glasröhre und durch Schellack hinlänglich isolirt ist, berühre ich die Punkte des Krystalles, deren Elektricität ich untersuchen will ¹⁾). Der Krystall selbst liegt auf einem kleinen Messingtische, der entweder mit dem Erdboden in Verbindung steht, oder isolirt ist. In letzterem Falle setze ich dann den Tisch durch den angeführten dünnen Draht mit dem Elektrometer in Verbindung, und indem ich durch Berührung eines Punktes des Krystalles mit meiner Hand oder mit einem in der Hand gehaltenen Drahte die Elektricität desselben hinwegnehme, empfängt der Tisch die entgegengesetzte freigewordene und führt sie zum Elektrometer. — Die Erwärmung geschieht durch eine Lampe, welche unter dem Mittelpunkte des Tisches brennt; die Temperatur zeigt ein Thermometer an, dessen Kugel den Tisch berührt, und eben so weit hinter dem Mittelpunkte des Tisches sich befindet, als der zu untersuchende Krystall vor demselben. Annähernd ist die Temperatur des Thermometers gleich der Temperatur des Krystalles.

Eine genauere Temperaturbestimmung hielt ich bis jetzt für überflüssig, da das Elektrometer nicht die ersten Spuren angiebt, indem eine gewisse Stärke der Elektricität zur Bewegung des Goldblättchens nöthig ist. Das von mir angewandte Elektrometer kann sehr empfindlich gemacht werden, indem die beiden Zambonis'schen Säulen mit ihrem unteren Ende auf zwei Kupferplatten stehen, die nach aussen durch die Wände des Instrumentes hindurchgehen, und sich hier in zwei Knöpfen endigen. Diese beiden Platten lassen sich sehr leicht

- 1) Um alle Erschütterungen des auf einem besonderen Tische stehenden Elektrometers zu verhüten, ist der dünne Draht in seiner Mitte nochmals an einem Punkte der Wand isolirt befestigt.

auf einer untergelegten Kupferplatte verschieben. Auf diese Weise kann ich selbst während des Versuches ohne Störung desselben die Entfernung beider Säulen ändern, was sich bei den bedeutenden Unterschieden in der Stärke der Elektricität sehr vortheilhaft zeigt.

Der Zucker.

Die Krystalle desselben gehören zu dem monoklinödrischen Systeme und zeichnen sich durch ihre Unsymmetrie aus. Wir stellen dieselben zunächst so, daß der klinodiagonale Hauptschnitt vertical und auf uns zugewendet ist (Fig. 1 und 2 Taf. II), und nehmen dabei die Flächen P und P' parallel dem basischen Hauptschnitt. a sey die verticale Hauptaxe, b die Klinodiagonale und c die Orthodiagonale. Dann ist:

$$a : b : c = 0,71298 : 1 : 0,8215.$$

$$P = 0P, l = \infty P, M = \infty P\infty, x = +P\infty, \\ d = (P\infty).$$

Der schiefe Axenwinkel beträgt $76^\circ 30'$.

Außer den in Fig. 1 und 2 Taf. II gezeichneten Flächen zeigten sich noch die Flächen von $-P$ als Abstumpfung der Kanten $\frac{l}{P}$. Einige kleinere Flächen auf

den Kanten $\frac{x}{l}$ und $\frac{x}{f}$ erlaubten keine genauere Bestimmung. — Die Winkel konnten nur mit dem Anlegegoniometer gemessen werden. Sie waren:

$$l : l' = 100^\circ \text{ oder } l : M = 130^\circ, P : M = 103^\circ 30', \\ M : x = 116^\circ 15'.$$

Die Flächen der negativen Hemipyramide $-P$ und des Klinoprismas ($P\infty$) erscheinen stets unsymmetrisch, und zwar bei obiger Stellung des Krystalles auf der rechten Seite desselben. — Die Zwillinge sind mit einer Fläche ∞P der rechten Seite verwachsen, und die Orthodiagonalen beider fallen in eine gerade Linie. Denken wir uns beide in dieser Lage durcheinandergeschoben, so ist

die Unsymmetrie und selbst die Schiefwinkligkeit der Axen verschwunden, indem die Flächen von P und x in dem einen Krystall die entgegengesetzte Lage haben, als in dem andern. Wir könnten also in der Zwillingsbildung ein Bestreben der Natur zur Wiederherstellung der Regelmäßigkeit finden. — Die Krystalle sind stets mit der rechten Seite verwachsen, welche die unsymmetrischen Flächen trägt, und dies gilt sowohl von den regelmäßigen als auch den unregelmäßigen Verwachsungen.

Ich möchte es für besser halten, den Krystall zu stellen wie in Fig. 3 Taf. II, so daß die frühere Orthodiagonale c zur verticalen Hauptaxe genommen wird. Dann theilt der verticale Hauptschnitt den Krystall in zwei congruente Hälften, dann sind die beiden Endpunkte der Hauptaxe unsymmetrisch (wie beim Turmalin, Topas u. s. w.), und die elektrische Axe fällt, wie wir sogleich sehen werden, mit der Hauptaxe zusammen. Ich werde im Folgenden diese Stellung beibehalten, und das eine Ende das obere, das andere, welches entweder verwachsen ist oder die unsymmetrischen Flächen trägt, das untere nennen.

Brewster, welcher die Elektrizität des Zuckers entdeckte, hat über die Vertheilung derselben und die Lage der Pole keine weiteren Versuche angestellt. Nach meinen Versuchen ist das obere Ende beim Erwärmen positiv, beim Abkühlen negativ, das untere dagegen —, + (d. h. beim Erwärmen negativ, beim Abkühlen positiv), wie es auch in den Fig. 1 bis 3 Taf. II angedeutet ist. Die den verschiedenen Endpunkten anliegenden Theile der Flächen sind im Allgemeinen mit dem nächsten Endpunkte gleichnamig. Oester bemerkte ich, daß beim Erwärmen die negative, beim Erkalten die positive Elektrizität weiter ausgedehnt war, als die entgegengesetzte; ich mag es jedoch nicht aussprechen, daß

es

es sich stets so verhalte, indem in der Stellung und Lage des Krystalles der Grund liegen kann.

Die ersten Spuren der Elektrizität werden bei verschiedenen Temperaturen wahrnehmbar, je nachdem der Krystall kurz vorher schon erwärmt worden ist oder nicht. Die Stärke derselben erreicht eben so früher oder später ihr Maximum. Ist nach und nach die Elektrizität, wie sie beim Erwärmen sich zeigte, Null geworden, so kehrt sie sich in die entgegengesetzte des Erkaltens um, sobald die Temperaturerhöhung nicht mehr rasch genug vorschreitet. Beim Schmelzen des Krystalles ist alle Elektrizität verschwunden. Beim Abkühlen zeigt sich auch anfangs erst schwache Elektrizität, welche in derselben Temperatur, wie beim Erwärmen ihr Maximum erreicht. Bei dem ersten Erwärmen ist es oft nicht möglich Elektrizität wahrzunehmen, während sie beim zweiten schon stark auftritt. Der folgende Versuch ist an einem vorher noch nicht erwärmten Krystalle angestellt worden. Die Ecken wurden in der Folge von *a*, *b*, *c*, *f* (Fig. 3 Taf. II) nach einander untersucht.

Thermomet. Grade.	Elektricität in			
	a.	b.	c.	f.
25,5	0	0	0	0
37,2	+	+	+	+
44,0	0	0	0	+
55,9	0	0	0	0
67,4	0	0	0	0
74,5	0	0	0	0
81,3	0	0	0	0
90,6	0	0	0	—
93,0	—	—	—	0
97,6	0	0	—	?

1) Aeußerst schwach.

2) Desgl.

3) Aeußerst schwach; der Krystall beginnt zu schmelzen.

Thermomet. Grade.	Elektricität in			
	a.	b.	c.	f.
95,3	—	—	—	— ⁴⁾
90,6	—	—	—	— ⁴⁾
83,7	—	—	—	—
74,5	—	—	—	—
67,4	—	—	—	— ⁵⁾
60,5	—	—	—	— ⁶⁾
48,8	—	—	—	— ⁷⁾
46,5	—	—	—	— ⁷⁾
44,0	—	—	—	—
42,8	—	—	—	— ⁸⁾
39,5	—	—	—	— ⁹⁾
37,2	—	—	—	— ¹⁰⁾
33,6	0	0	0	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮ ¹¹⁾
24,3	0	0	0	0
25,5	0	0	+	+
27,9	+	+	+	+ ¹²⁾
30,2	+	+	+	+ ¹²⁾
32,5	+	+	+	+
39,5	+	+	+	+ ¹³⁾
42,8	+	+	+	+ ¹⁴⁾
46,5	+	+	+	+ ¹⁵⁾

4) Schwache Spuren.

5) e und $f > a$ und b .

6) a und b stark, e und f schwächer.

7) a und $b > e$ und f .

8) e und f sehr schwach.

9) Alle vier schwach, aber doch noch a und $b > e$ und f .

10) Fast Null.

11) Der Krystall wurde nach einer Viertelstunde, nachdem er bis 24° abgekühlt war, von Neuem erwärmt.

12) e und f sehr stark, und $> a$ und b .

13) a und $b > e$ und f .

14) Alle vier gleich.

15) Alle vier schwach.

Thermomet. Grade.	Elektricität in			
	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>c.</i>	<i>f.</i>
51,1	+	+	+	+
58,1	—	—	0	0
65,1	—	—	—	—
71,0	—	—	0	?
74,5	—	—	—	?
88,3	—	?	?	?
93,0	0	0	0	0
95,3	—	—	—	?
96,6	—	—	—	—
		etc.	etc.	etc.

Dafs das untere Ende sich gerade umgekehrt verhalte, brauche ich wohl nicht hinzuzufügen. — Merkwürdig ist, dafs der Krystall bei der Abkühlung schon bei 30° ohne wahrnehmbare elektrische Kraft war, da beim zweiten Erwärmen schon bei 25° das Goldblättchen bewegt wurde. Setzen wir die in jedem Augenblick entwickelte Elektricitätsmenge der Geschwindigkeit proportional, mit welcher sich die Temperatur ändert, so läfst sich dieser Unterschied leicht erklären. — Auffallend ist, dafs beim Erwärmen sowohl als beim Erkalten anfangs die Elektricität in *e* und *f* stärker ist, als in *a* und *b*; ich glaube nicht, dafs die Lage des Krystalles auf der Fläche *M* die Ursach sey.

Beginnt man einen Krystall, der so weit abgekühlt ist, dafs seine Elektricität nicht oder kaum noch wahrnehmbar ist, sogleich von Neuem zu erwärmen, so zeigt sich in den ersten Augenblicken nochmals die Elektricität, welche er bei der Abkühlung hatte, ziemlich stark.

In den Zwillingen zeigen sich die beiden freien Enden +, —; die verwachsenen —, +. Denken wir uns beide Krystalle, welche den Zwilling bilden, in einan-

16) *e* und *f* sehr schwach.

17) Die untere Fläche, welche auf dem Metall liegt, beginnt zu schmelzen.

18) Krystall schmilzt. Flamme wurde ausgelöscht.

der geschoben, so fallen die entgegengesetzten Pole auf einander, und mit der Unsymmetrie der Form ist zugleich die Elektricität verschwunden. Geben vielleicht aus gleichem Grunde die regelmässigen Krystalle keine Elektricität?

Es scheint ein Zusammenhang zu seyn zwischen der Leitungsfähigkeit des Zuckers und dem Auftreten seiner eigenen Elektricität. Sobald die erste Eigenschaft zerstört ist, wird die Thermoelektricität merkbar.

Die Weinsäure.

Die Krystalle gehören, wie die des Zuckers, zum monoklinoëdrischen Systeme, und sind ebenfalls unsymmetrisch. Es ist (Fig. 4 und 5 Taf. II) $P' : M = 81^\circ$; $P' : x' = 145^\circ 15'$; $l : l' = 99^\circ 45'$; $d' : P' = 136^\circ$. Nehmen wir P parallel dem basischen Hauptschnitt, so erhalten wir

$$a : b : c = 0,789 : 1 : 0,836$$

$P = 0 P$; $x = -P\infty$; $M = \infty P\infty$; $l = \infty P$; $d = (P\infty)$. r (Fig. 6) Taf. II) ist wahrscheinlich $+P\infty$, wie es in der Zeichnung angegeben ist. Der schiefe Axenwinkel beträgt 81° . Die unsymmetrischen Flächen d erscheinen bei obiger Stellung nur auf der linken Seite. Wir werden aber aus Gründen, welche beim Zucker angegeben sind, die auf beiden rechtwinkliche Axe c als Hauptaxe vertical stellen (Fig. 7 Taf. II), und den durch die unsymmetrischen Flächen ausgezeichneten Eckpunkt den unteren nennen. — Die Zwillinge sind auf dieselbe Weise gebildet, wie beim Zucker. Das verwachsene Ende ist auch bei der Weinsäure stets das untere.

Die Elektricität des oberen Eckpunktes ist $+$, $-$; die Elektricität des unteren $-$, $+$. Auf den Flächen M scheint die negative Elektricität beim Erwärmen einen gröfseren Raum einzunehmen, als die positive. Beim ersten Erwärmen zeigt sich oft keine Spur von Elektricität, während sie später sehr stark auftritt; gegen Ende

des Erwärmens findet eine Umkehrung der Elektricität statt, wie beim Zucker, und fast alles dort Gesagte gilt auch von der Weinsäure. Folgendes ist ein Auszug aus einem Versuch, welcher an einem vorher noch nicht erwärmten Krystalle angestellt wurde. Die Buchstaben und Zahlen beziehen auf Fig. 7 Taf. II:

Thermomet. Grade.	Elektricität in				
	1.	2.	b.	c.	8.
21,4	0	0	0	0	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
76,8	0	0	0	0	0 ¹⁾
79,0	—	—	0	+	+
55,9	—	—	—	+	+
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
30,2	—	—	—	+	+
27,9	0	0	0	0	0
25,5	0	0	0	0	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
25,5	+	+	+	—	—
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
37,2	+	+	+	—	—
39,5	—	—	—	+	+
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
60,5	0	—	—	+	+
65,1	0	0	0	0	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
83,7	0	0	0	0	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
69,7	—	—	—	+	+
	etc.	etc.	etc.	etc.	etc.

1) Krystall beginnt zu schmelzen.

2) Krystall hatte schon angefangen sich abzukühlen

3) Die Lampe wurde wieder angezündet.

4) Bei 30° sehr stark.

5) Sehr schwach.

6) Bei 55,9° begann der Krystall zu schmelzen.

7) Zuweilen wurden in 2 noch Spuren von — bemerkt.

Hinzufügen will ich nur noch, daß die beiden freien Endpunkte der Zwillinge $+$, $-$ sind, die Mitte derselben aber $-$, $+$, d. h. eben so als wie beim Zucker.

Das weinsaure Kali-Natron.

Die Krystalle desselben gehören zum rhombischen System und sind ebenfalls unsymmetrisch. Die gewöhnliche Form ist die Fig. 8 und 9 Taf. II abgebildete. Wenn wir die Fläche ab in Fig. 9 für die Fläche desjenigen horizontalen Prismas nehmen, welches die makrodiagonale Polkante von P abstumpft, so ist:

$$a : b : c = 1 : 0,7813 : 0,4348$$

$aa' = 0P$; $ab = \bar{P}\infty$; $bc = 2\bar{P}\infty$; $cd = \infty\bar{P}\infty$. Die Fläche, welche dem makrodiagonalen Hauptschnitt parallel ist, liegt $\infty\bar{P}\infty$. Außerdem findet sich noch $\bar{P}\infty$, und wahrscheinlich $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$ und $\frac{1}{2}\bar{P}\infty$. Die Grundfläche $ee' = 0P$ ist entweder glatt oder gestreift, wie Fig. 10 Taf. II. — Die andere Form Fig. 11 und 12 Taf. II, welche man zuerst für den einfachen Krystall halten möchte, ist ein Zwilling, dessen Zusammensetzung auch noch schwach auf den Kanten cd und $c'd'$ angedeutet ist. An diesem zeigte eine Fläche von $\infty\bar{P}\infty$ die Zeichnung der Fig. 10.

Genau habe ich nur in diesem Zwilling die Elektrizität bestimmen können. 1) Steht der Krystall auf cd , so ist der ganze Krystall beim Erwärmen $+$, beim Abkühlen $-$. 2) Steht er auf $c'd'$, eben so. 3) Steht er auf ff' , so ist der ganze Krystall $-$, $+$ (d. h. beim Erwärmen $-$, beim Abkühlen $+$). 4) Steht er auf aa' , eben so. 5) Steht er auf der gestreiften Fläche von $\infty\bar{P}\infty$, so ist die Elektrizität zu schwach, um deutlich bestimmt werden zu können.

Scheinbar haben wir hier zwei Axen, welche sich rechtwinklich durchschneiden und an beiden Enden gleich-

namig sind; was indeß nur durch die Zwillingsbildung hervorgerufen ist. Es sey das untere Ende, mit welchem die beiden Krystalle verwachsen sind, das $-$, $+$ Ende; die beiden freien Enden aa' und ff' sind dann $+$, $-$, d. h. entgegengesetzt, als wie der Krystall gefunden wurde, während ff' und aa' die Metallplatten berührten. Wenn aber z. B. ff' die nicht isolirte Metallplatte berührt, so wird seine Elektricität abgeleitet, und die beiden $-$, $+$ Pole der Mitte des Zwillinges überwinden den $+$, $-$ Pol in aa' ; der Krystall erscheint dann in dieser Lage $-$, $+$. Dafs dies wirklich so sey, beweist auch ein anderer Versuch, in welchem ich sorgfältiger auf die Stärke der Elektricität achtete. Bei der Stellung desselben Krystalles auf aa' und ff' zeigte sich die Elektricität in ff' und aa' sehr schwach, stark dagegen auf cd und $c'd'$, weil hier die $-$, $+$ Pole keine entgegengesetzte Elektricität zu neutralisiren hatten. Auf gleiche Weise erklären sich die übrigen Versuche.

Die Temperatur darf nur sehr wenig erhöht werden, weil der Krystall bald schmilzt; auch hier kehrt sich die Elektricität zu Ende des Erwärmens um, wie bei dem Zucker und der Weinsäure.

Das Kieselzinkerz (prismatisches Zinkbaryt).

Das Ende mit den meisten Flächen, welches in Mohs's Grundriß der Mineralogie, Bd. II Fig. 37, als das obere gezeichnet ist, fand ich $+$, $-$; das untere, welches gewöhnlich verwachsen ist, $-$, $+$, wie schon Köhler in diesen Annalen, Bd. XVII S. 148, angegeben hat.

Der Axinit.

Schon Haüy spricht es aus, dafs die Krystalle desselben unsymmetrisch sind; aber bis jetzt hat Niemand diese Unsymmetrie genauer nachgewiesen. Ich besafs keine freien Krystalle zur Untersuchung; die mit den von

mir angewandten verwachsene Gesteinmasse hinderte indeß die Bestimmung der Elektrizität nicht. Die freien Enden sind —, +; die verwachsenen +, —. Die Elektrizität der letzteren wird gewöhnlich von dem ansitzenden Gestein aufgenommen, breitet sich aber durch Ableitung der Elektrizität des freien Endes über die dem Gesteine zunächst liegenden Theile der freien Fläche aus. Die Elektrizität schien bei der Erwärmung schwächer, als bei der Abkühlung; denn beim Erwärmen nahm ich sie gewöhnlich nur zwischen 60° bis 80° wahr, während sie bei der Abkühlung gleich nach dem Auslöschen der Lampe erscheint, und selbst bei der Abkühlung bis zur Temperatur der Umgebung noch nicht verschwunden ist.

Der Prehnit.

Auch von diesem Minerale besaß ich keine freien Krystalle. Bei den verwachsenen fand ich das freie Ende —, +; das verwachsene +, —. Haüy sagt in seinem *Traité de minéralogie: l'axe électrique est situé dans le sens de la petite diagonale du noyau*. Er erfordert keine hohe Temperatur, um elektrisch zu werden.

Der Mesotyp.

Schon einzelne Nadeln zeigen deutlich beide Elektrizitäten. In zusammengesetzten Varietäten, deren Nadeln büschelförmig auseinanderlaufen, fand ich die divergirenden Enden —, +, die convergirenden +, —; doch war die Elektrizität an dem Mittelpunkt, gegen welchen die Nadeln convergiren, nicht am stärksten, sondern in einiger Entfernung davon. G. Rose giebt in einer Anmerkung zu seiner Abhandlung über die Elektrizität des Turmalins (Pogg. Annal. Bd. XXXIX S. 293) ebenfalls die freien Enden bei der Abkühlung als positiv an, was mit der von mir gefundenen Vertheilung übereinstimmt.

V. *Bedenken rücksichtlich einer beim Zusammenschlagen zweier Kieselsteine bemerkbaren vorgeblich elektrischen Lichterscheinung;*

von Christian Doppler,

Professor der Mathematik am Prager polytechn. Institute:

Im XXXXIII. Bande, S. 655, der gegenwärtigen Annalen der Physik theilt Hr. Dr. Rudolph Böttger in Frankfurt einen, wenigstens in anderer Beziehung nicht uninteressanten Versuch mit, vermöge welchem er sich für berechtigt hält, das beim Zusammenschlagen zweier Quarz- oder Kieselsteine entstehende Licht für ein elektrisches zu erklären? — Er schließt hierbei in Kürze, wie folgt: Allgemein bekannt ist es, daß eine hinreichend schnell bewegte, im Kreise sich drehende Scheibe, welche sectorenweise und in gehöriger Ordnung mit den sieben (oder vielmehr sechs) Farben des Sonnenspectrums nach ihren Größenverhältnissen bemalt ist, das Auge eines Beobachters den unläugbaren Eindruck einer weißlich-grauen Kreisscheibe darbietet. Die Erscheinung bleibt auch völlig dieselbe, man mag diesen Versuch beim directen Sonnenlichte oder bei gewöhnlicher Tagesbeleuchtung, — beim Lampenscheine oder bei irgend einem anderen künstlichen Beleuchtungsmittel anstellen. Ja selbst beim Funkensprühen des mit einem Kieselsteine zusammengeslagenen Feuerstahls dürfe man stets (?), so behauptet nämlich Hr. Dr. Böttger, desselben Erfolges gewiß seyn. Ganz Anderes dagegen habe man zu gewärtigen, wenn man die sich drehende Scheibe durch einen intensiven, etwa der Kleist'schen Flasche oder einer kräftigen Batterie entlockten elektrischen Funken beleuchten läßt. In diesem Falle nämlich erblickt man, und zwar gewiß nicht ohne einige Verwunderung, die

Scheibe, statt in rascher Bewegung, in vollkommener Ruhe, und zwar mit ihren wohl unterscheidbaren Sektoren bemalt. Hr. Dr. Böttger glaubt nun diese Erscheinung aus der unendlich Mal größeren Geschwindigkeit des elektrischen Lichtes im Vergleich mit jedem anderen erklären zu müssen, und vermeint sofort durch diesen aufgefundenen, angeblich charakteristischen Unterschied desselben ein leichtes und untrügliches Mittel kennen gelernt zu haben, auch ohne zu dem Bennet'schen Elektrometer oder zu dem Schweigger'schen Multiplikator seine Zuflucht zu nehmen, bei vorkommenden Lichterscheinungen von kurzer Dauer mit aller Sicherheit darüber entscheiden zu können, ob ihnen ein elektrischer oder ein gemeiner Ursprung zukomme. — Wählt man nun zum Objecte der Untersuchung dasjenige Licht, welches beim Zusammenschlagen zweier Kiesel- oder Flintensteine bemerkbar wird, so zeigt sich in der That auch jene Scheibe, gerade so wie beim elektrischen Funken, in vollkommener Ruhe und farbig. Hieraus zieht nun Hr. Dr. Böttger den Schluss, daß diese Lichterscheinung nothwendig eine elektrische seyn müsse?

Die hier angeführten Thatsachen, besonders aber die daran geknüpften Folgerungen, sind nun, wie nicht zu läugnen, so überraschender und auffallender Art, daß einiger Zweifel hierüber und der Verdacht eines möglicherweise untergelaufenen Irrthums nicht anders als natürlich erscheinen muß. Der erste Gedanke, welcher sich bei Einsender Dieses einfand und geltend zu machen suchte, war der: » ob nicht vielleicht die gewöhnliche Erklärung des sogenannten Farbenkreisels zur Erklärung auch dieser Erscheinung ausreiche, oder vielmehr dieselbe schon in sich schliesse? « — Bekanntlich hält man für den wahren Grund, weshalb eine mit den sechs Hauptfarben bemalte, schnell bewegte Scheibe weißgrau erscheint: die schnell aufeinanderfolgenden verschiedenfarbigen Lichteindrücke, von welchen ein und die-

selbe Stelle der Retina des Auges getroffen wird. Es ist nämlich sehr begreiflich, daß genannte Scheibe in einem gewissen Zeitmomente ein treues Abbild ihrer farbigen Sektoren auf dem Nervenhäutchen des Auges hervorruft, und daß demnach gewisse Stellen desselben bloß von den rothen, andere bloß von den blauen und wieder andere bloß von den gelben Strahlen u. s. w. getroffen werden. Aber schon im nächsten Augenblick ändert sich dieses Verhältniß, indem es die veränderte Lage der sich drehenden Scheibe mit sich bringt, daß jene Stellen der Retina, welche kurz vorher nur bloß von den rothen Strahlen z. B. getroffen wurden, nunmehr und hinter einander auch die gelben, blauen und die übrigen Zwischenfarben in sich aufzunehmen haben. Da nun jeder solcher Farbeindruck auch noch über die Zeit der unmittelbaren Anwesenheit des veranlassenden Objects hinausreicht: so fließen dieselben, wenn nur sonst die Farbeindrücke rasch genug aufeinanderfolgen, wegen ihrer respectiven Gleichzeitigkeit in eine weißlichgraue Farbenempfindung zusammen. Aus dieser Erklärung des optischen Farbenkreisels scheint nun, falls sie die richtige ist, unmittelbar zu folgen, daß wenn durch irgend eine äußere Veranlassung oder durch irgend eine absichtliche Vorkehrung das Auge verhindert würde, die farbige Scheibe in mehreren unmittelbaren aufeinanderfolgenden und in einander übergehenden Stellungen wahrzunehmen, auch die Wirkung davon, nämlich die Verschmelzung der bunten Farben zu einem Weißlichgrau unfehlbar ausbleiben müßte, und daß man daher in einem solchen Falle jene Scheibe mit ihren Farbensektoren scheinbar in Ruhe erblicken würde, gleichviel ob dieser Versuch bei gewöhnlicher oder künstlicher Beleuchtung vorgenommen würde. Es galt also nun, die Richtigkeit dieser Vermuthung durch einen directen Versuch zu erproben, und dieses konnte auf mehrfache Weise geschehen, ohne eben zu künstlichen Apparaten und Vor-

richtungen die Zuflucht nehmen zu müssen. — Vorerst versetzte ich eine solche Farbenscheibe, bei beliebiger Beleuchtung, in eine so schnelle drehende Bewegung, daß sie mir allenthalben weißgrau erschien. Nachdem ich dessen gewiß war, öffnete und schloß ich so schnell als nur immer möglich die Augen, und erblickte nun jene Scheibe nicht mehr grau, sondern sectorenweis deutlich farbig, während gleichwohl die Umstehenden dieselbe noch immer weißgrau zu sehen versicherten. Selbst schon bei einem schnellen Hin- und Herbewegen der Hand zwischen dem Auge und der Scheibe nahm letztere schon unverkennbar eine bunte Färbung an, und führte die Täuschung herbei, als ob jene Scheibe anfinge sich allmählig langsamer zu drehen. Weil es aber unmöglich ist, die Hand eben so schnell zu bewegen, wie die Augenlieder, so steht der Erfolg dieses Versuchs dem obigen entschieden nach. — Am allerbesten und recht augenscheinlich gelang mir der Versuch, als ich die sich drehende Farbenscheibe durch eine andere, dem Auge näher stehende, an einer Stelle durchbrochene und gleichfalls in möglichst schnelle Bewegung versetzte Scheibe betrachtete. Denn offenbar konnte in diesem Falle das Auge durch die schnell vortübereilende Oeffnung jene sich drehende farbige Scheibe nur während einzelner ungewein kurzer Zeitmomente erblicken, wodurch natürlich der beabsichtigte Zweck vollkommen erreicht wurde ¹⁾.

- 1) Man kann sich zu diesem und ähnlichen Versuchen recht bequem der nachfolgenden Vorrichtung bedienen. Man schneide aus Kartenpapier eine Kreisscheibe von etwa 4 Zoll oder sonst beliebigem Durchmesser, bemale sie sectorenweis dem Zwecke gemäß mit den betreffenden Farben, und klebe auf die Rückseite, um beim Drehen jedes lästige Vibriren und Schwanken derselben zu verhindern, einen gleichfalls aus Kartenpapier in Form eines Kreuzbandes geschnittenen Doppelsteg, durch dessen und der Scheibe Mitte sofort eine gewöhnliche, ziemlich dünne und vollkommen glatte Stricknadel gesteckt und die Scheibe durch einen in der Richtung der Tangente angebrachten Schlag in beliebig schnelle Bewegung gebracht wird.

— Da es nun nicht im Geringsten bezweifelt werden kann, daß es für den Erfolg dieser Erscheinung vollkommen gleichgültig ist, ob eine Lichtquelle von einer nur augenblicklichen Dauer das fragliche Object beleuchtet, oder ob dasselbe ein zwar fortwährend beleuchtetes oder selbstleuchtendes ist, jedoch äußerer Umstände wegen nur auf Augenblicke von dem beobachtenden Auge wahrgenommen werden kann: so ergibt sich hieraus mit voller Evidenz und noch vor aller weiteren Erfahrung, daß jede derartige Erscheinung weder in der unendlich Mal größeren Geschwindigkeit des elektrischen Lichtes, noch auch in der sogenannten absoluten Dauerlosigkeit seines Auftretens nothwendig begründet zu seyn brauche, sondern daß der wahre Grund hiervon vielmehr lediglich in dem Umstande gesucht werden müsse, daß in jedem solchen Falle der Lichteindruck, wenn gleich von einer endlichen, doch nur von so kurzer Dauer ist, daß jene kreisende Scheibe während derselben nur durch wenig Grade seiner Peripherie fortschreitet ¹⁾).

Der beim Zusammenschlagen zweier Kieselsteine hervorbrechende einzelne Lichtfunke oder vielmehr Lichtschimmer scheint nun allerdings von genugsam kurzer Dauer zu seyn, um obige Erscheinung am Farbenkreisel bemerken zu lassen. Mit nicht völlig gleichem Rechte aber wird vom Hrn. Dr. Büttger behauptet, daß sich die nämliche Erscheinung beim Zusammenschlagen eines Feuersteins mit einem Stabe niemals wahrnehmen lassen. Im Gegentheile habe ich genannten Versuch allein und in Gegenwart anderer wiederholt angestellt und gefunden, daß er stets gelingt, wenn man nur die Vorsicht gebraucht, jene Scheibe bloß durch einen einzelnen Fun-

1) Aus angestellten Versuchen glaube ich folgern zu können, daß bei einer Beleuchtungsdauer von etwa einem Hunderttheile einer Zeitecunde obige Erscheinung schon sehr deutlich und ziemlich scharf hervortritt. Wie weit ist aber noch von da zu der als nothwendig erachteten völligen Dauerlosigkeit einer Lichterscheinung?

ken beleuchten zu lassen. Führt man aber dagegen mit einer gewissen Kraftäufserung längs des Feuerstahls mit dem Kieselsteine hinab, so lockt ein solches Verfahren nicht bloß einen vereinzelt Funken, sondern einen Strahl von Feuerfunken hervor, von denen die letzteren später zu erglühen und daher auch später zu erlöschen pflegen, und daher zusammengenommen die Scheibe eine geraume Zeit und gewöhnlich lange genug beleuchten, um die oben ausgesprochene Bedingung nicht zu Stande kommen zu lassen. Auch hiervon habe ich mich überzeugt, und finde mich deshalb geneigt zu glauben, daß Hrn. Dr. Böttger's dießfalsigen Versuche von letztgenannter Art gewesen seyn dürften?

Einsender Dieses nahm nun zwar schon gleich anfänglich Anstand dem im Eingange erwähnten Raisonnement beizupflichten, hegte aber die sichere Erwartung, in einem der nächstfolgenden Hefte dieser Zeitschrift einen Widerruf oder eine Berichtigung dieser Ansicht zu finden. Allein dieses geschah nicht ¹⁾; vielmehr scheint das Auffallende und Ueberraschende sich seither einen Weg auch in andere Zeitschriften gebahnt zu haben. Es dürfte daher um so weniger unpassend scheinen, eine kurze Würdigung dieses Experiments hier niedergelegt zu haben, als dieses lediglich nur im Interesse der Wissenschaft und zur Verhinderung der weiteren Verbreitung einer offenbar unrichtigen Behauptung geschah, und die wahre hierbei zu Grunde liegende Sachlage zugleich ein schönes Beleg für die Richtigkeit der bisherigen bekannten Erklärung bezüglich des optischen Farbenkreisels dargeboten haben dürfte.

- 1) Nur meine damalige Reise nach England veranlaßte, daß eine Berichtigung unterblieb, die, schon ohne directen Versuche, aus mehreren der seither beschriebenen optischen Täuschungen genügend abzuleiten gewesen wäre.

P.

VI. *Notizen über eine Volta'sche Säule von ungewöhnlicher Kraft; von C. F. Schöpbein.*

Hr. W. Grove aus Wandsworth hat im Laufe dieses Jahres die Physiker mit einer Volta'schen Vorrichtung beschenkt, die, was Wirksamkeit betrifft, alle bis jetzt bekannt gewordenen hydroelektrischen Apparate weit hinter sich zurückläßt, und deren Einrichtung daher verdient auch in Deutschland bekannt zu werden ¹). Nur aus wenigen kleinen Plattenpaaren bestehend, leistet dieselbe, was mit Riesenapparaten kaum bewerkstelligt wird. Das Eigenthümliche der Grove'schen Säule liegt darin, daß ihre Elemente aus Platin und amalgamirtem Zink bestehen, und ersteres Metall in gewöhnliche (in einer porösen Thonzelle enthaltene) Salpetersäure eintaucht, während das Zink mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, welche Flüssigkeit das Thongefäß umgiebt, in Berührung ist. Während meiner neulichen Anwesenheit in England stellte ich mit meinem Freunde Grove eine Reihe von Versuchen mit seiner Säule an, namentlich in Beziehung auf deren chemische Wirkungen, und überzeugte mich hiebei so sehr von ihren Vorzügen, daß ich mir sofort eine ähnliche von Watkins anfertigen liefs, nur aber um ein Beträchtliches größer als diejenige des Hrn. Grove. Gemäfs den Angaben meines Freundes geben fünf Plattenpaare das Maximum chemischer Wirkung, und erreichen vier dasselbe schon nahe; ich liefs daher meine Säule auch nur aus fünf Elementen bauen. Jedes derselben besteht aus einem Platin-

1) Unbekannt kann die Grove'sche Säule den Lesern der Annalen wohl nicht seyn, da sie bereits im Octoberheft des vorigen Jahres beschrieben wurde; indess bildet die vorliegende Notiz auch jetzt noch einen lesenswerthen Zusatz zu jener ersten Nachricht. P.

blech von 8" Länge und 2" Breite, und einem Zinkstreifen von völlig doppelter Grösse. Beide Metallstücke sind nicht zusammengelöthet, sondern nur durch zwei kleine Schrauben, verbunden. Für jedes Platinblech ist eine poröse Thonzelle von parallelepipedischer Form vorhanden, und ein Trog mit fünf Abtheilungen nimmt die fünf Thonzellen auf, wie auch die Zinkstreifen und die excitirende Flüssigkeit. Der wirksame Theil dieser Säule nimmt einen Raum von etwa 80 Kubikzollen ein, die ganze Vorrichtung ein Volumen von etwa einem $\frac{1}{4}$ Kubikfuss. Wurde gewöhnliche Salzsäure, mit ihrem zweifachen Volumen Wassers vermischt, als erregende Flüssigkeit angewendet, und Salpetersäure von 1,35 in die Thonzellen gebracht, so erhielt ich einen Strom, der in jeder Minute aus verdünnter Schwefelsäure 10 Kubikzoll Wasserstoff- und 5 Kubikzoll Sauerstoffgas oder in einer Minute 900 Kbkz. gemischten Gases entband. Die Wärme-Effecte der fraglichen Säule sind hier nicht minder groß als die chemischen. Kohlenstücke als Schließungsmittel gebraucht, erglühn so heftig, daß sie einen für das Auge beinahe unerträglichen Lichtglanz entwickeln, Platindrähte von Stricknadeln Dicke schmelzen in wenigen Secunden etc. Daß der durch den Strom meiner Säule erregte Magnetismus beträchtlich seyn müsse, läßt sich schon aus den vorigen Angaben abnehmen. An den Anker eines Hufeisens, um welches eine Kupferdrahtspirale gelegt war, hing ich all das zu meiner Verfügung stehende Gewicht, nämlich $3\frac{1}{2}$ Zentner, und noch war ich weit entfernt damit das Maximum der Tragkraft des Elektromagneten erreicht zu haben. Trotz der außerordentlichen chemischen Wirkungen der Säule, sind ihre physiologischen äußerst schwach.

Was nun die beschriebene Vorrichtung noch besonders werthvoll macht, ist, daß, so weit sie Grove und ich geprüft haben, dieselbe in dem Sinne, wie dieß der vortreffliche Daniell'sche Apparat thut, ei-

nem

nen Strom von constanter Stärke liefert. Der Grund dieser Strombeständigkeit ist leicht einzusehen. In einer früheren Arbeit wurde von mir durch Versuche nachgewiesen, daß die positive Polarität (die sogenannte positive Ladung) des Platins, das als negative Elektrode innerhalb einer hydroelektrischen Vorrichtung functionirt, von einer dieses Metall umgebenden Wasserstoffschicht herrührt, und angegeben, daß in diesem Umstande hauptsächlich die Abnahme der Stromstärke der gewöhnlichen hydroelektrischen Kreise liege ¹⁾. Die Salpetersäure in den Thonzellen verhindert nun, daß das in sie eintauchende negative Platinblech nicht positiv sich polarisirt, dadurch nämlich, daß ein Theil ihres Sauerstoffs mit dem durch den Strom ausgeschiedenen Wasserstoff in Verbindung tritt. Es kann daher unter diesen Umständen kein secundärer Strom entstehen, an Richtung dem primitiven entgegengesetzt, somit aber auch keine Schwächung des letzteren eintreten.

Es begreift sich von selbst, daß die Salpetersäure in den porösen Zellen nach und nach in salpetrichen umgewandelt wird, und zwar um so schneller, je stärker der Strom der Säule ist; denn entbindet sich z. B. in dem Zersetzungsapparat 600 Kbkz. Wasserstoffgas in einer Stunde, so muß auch in derselben Zeit die gleiche Menge dieses Elementes auf die Salpetersäure jeder Thonzelle sich werfen, d. h. eine der Quantität des Wasserstoffs entsprechende Menge von salpetricher Säure sich bilden.

Findet der Strom während seiner Circulation einen bedeutenden Widerstand, so wird natürlich auch in den Flüssigkeiten der Säule viel Wärme entbunden, was zur

1) Es scheint, meine Abhandlungen über die Polarisirung der Metalle und Flüssigkeiten seyen der Aufmerksamkeit des Hrn. Henrici entgangen, sonst würde in No. 7 der Annalen manches nicht als neu gegeben seyn, was ich schon in No. 5 (S. 116 und 117) ausdrücklich gesagt habe.

Folge hat, daß bei einer schon etwas weit gediehenen Reduction der Salpetersäure viel salpetrichsaure Dämpfe sich entwickeln, und die Flüssigkeit der Thonzellen zuweilen sogar bis zum Sieden und Ueberlaufen kommt; ein Umstand, der allerdings unangenehm und dessen Beseitigung zu wünschen ist.

Ich behalte mir vor später noch einmal auf den Grove'schen Apparat zurückzukommen, und meine Ansichten über die Ursache seiner großen Wirksamkeit darzulegen. Für jetzt füge ich nur noch die Bemerkung bei, daß mein Freund die Construction desselben fand, indem er sich von den Grundsätzen der chemischen Theorie des Galvanismus leiten ließ. Daniell gelangte auf dem gleichen Wege zur Erfindung der vollkommensten Säule, welche wir außer der Grove'schen jetzt besitzen, und auch Faraday, wie früher Wollaston, gingen bei ihren notablen Verbesserungen Volta'scher Apparate sicherlich nicht von Contactsideen aus. Wenn nun neuerdings wieder häufig behauptet wird, chemische Action wirke nicht elektromotorisch, so muß die Hypothese, welche das Gegentheil annimmt, so übel doch nicht seyn, da unter ihrer Leitung der Wissenschaft so schöne Dienste geleistet werden, während die ächte Theorie, die des Contactes nämlich, eines ähnlichen Vorzugs in neuerer Zeit sich kaum rühmen darf. All dieß ist aber natürlich bloße Zufälligkeit, reines Glück, und steht mit dem Werthe der entgegengesetzten Lehren in gar keiner Verbindung ¹⁾.

Basel, 31. Dec. 1839.

- 1) — nicht bloß *natürlich*, sondern auch *unzweifelhaft*, so gut wie es gewiß ist, daß die *wissenschaftlichste* aller Entdeckungen der neueren Zeit im Gebiet des Galvanismus, die des Ohm'schen Gesetzes, von dessen hohem Werthe freilich manche Physiker noch kaum eine Ahnung haben, nicht durch die Grundsätze der sogenannten chemischen Theorie hervorgerufen ward.

P.

VII. *Chemische Untersuchung des Noseans, Häüyns, Lasursteins und künstlichen Ultramarins; von F. Varrentrapp.*

1. Nosean vom Laacher See.

Der von mir untersuchte Nosean findet sich am Laacher See bei Andernach in losen Blöcken, die zum größten Theil aus glasigem Feldspath bestehen, worin außerdem noch etwas schwarzer Glimmer, Magneteisenstein, zuweilen auch etwas Zirkon vorkommt. Der glasige Feldspath selbst ist körnig; die Körner sind nur lose mit einander verbunden, und enthalten viele kleine Drusenräume, worin sowohl der Feldspath selbst, wie die übrigen Gemengtheile des Gesteines krystallisirt vorkommen. Außerdem ist der Nosean, in Körnern zuweilen von mehreren Linien Größe, zwischen dem Feldspath eingeschlossen, und läßt sich sehr gut von letzterem trennen. Im übrigen besitzt der Nosean die bekannte Beschaffenheit.

Ich verdanke dieses Mineral, wie die weiter unten anzuführenden, der Güte des Hrn. G. Rose. Die Untersuchungen selbst geschahen im Laboratorium des Hrn. H. Rose.

Eine gepulvert abgewogene, im Wasserbade getrocknete Menge des Noseans wurde stark geglüht, wobei sie einen Verlust von 2,5 Proc. erlitt. Eine zweite Quantität wurde mit Salzsäure übergossen, wodurch sie schon in wenigen Minuten zu einer festen Gallerte gestand. Es war hierbei durchaus kein Geruch nach Schwefelwasserstoff zu bemerken, auch mit Bleizuckerlösung getränktes Papier wurde nicht im Mindesten geschwärzt, woraus also mit Sicherheit die vollständige Abwesenheit von Schwefelmetall, welches in den verwandten Mineralien, wie Häüyn und Lasurstein, stets gefunden wird, gefolgt

werden kann. Nach hinreichender Digestion des Mineralpulvers mit der Chlorwasserstoffsäure wurde die Gallerte mit Wasser verdünnt, und die ausgeschiedene Kieselerde durch das Filtrum getrennt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit wurde durch Chlorbarium die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt vollständig niedergeschlagen und getrennt. Das überschüssig zugesetzte Chlorbaryum wurde durch Schwefelsäure entfernt. Nun wurde durch Uebersättigen mit kaustischem Ammoniak die Thonerde gefällt, und rasch beim Ausschluss der Luft filtrirt, um die gleichzeitige Fällung des Kalkes zu verhindern. Die Thonerde wurde gegläht und gewogen. Sie war ungefärbt, wurde aber zur grösseren Sicherheit, ob sie wirklich kein Eisen enthalte, und zur Abscheidung einer kleinen Menge Kieselerde wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst. Durch kohlensaures Natron wurde die Flüssigkeit neutralisirt, und dann die anfänglich durch Zusatz von Kali niederfallende Thonerde in einem Ueberschusse des Alkali's gelöst, wobei nur eine äusserst geringe Menge von Eisen ausgeschieden wurde. Die mit Ammoniak übersättigte, von der Thonerde abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem durch Oxalsäure eine geringe Menge Kalk abgeschieden worden war, zur Trockne verdampft. Die ammoniakalischen Salze wurden durch Glühen verjagt und das zurückbleibende schwefelsaure Alkali gewogen. Bei dem Wiederauflösen blieb eine kleine Menge Kieselerde zurück, die von dem erhaltenen Gewicht abgezogen und der oben erwähnten Kieselerde zugezählt wurde. Durch Vermittlung von essigsaurem Baryt wurde das schwefelsaure Salz in kohlensaures verwandelt und hieraus das Chlormetall dargestellt. Platinchlorid zeigte in der alkoholischen Lösung kein Kali an, auch war keine Magnesia aufgefunden worden.

Ein anderer Theil desselben Minerals wurde mit Salpetersäure behandelt, wodurch es zwar nicht so schnell

wie durch Chlorwasserstoffsäure, aber doch auch vollständig zersetzt wurde und gelatinirte.

Nachdem die ausgeschiedene Kieselerde abfiltrirt worden war, wurde durch salpetersaures Silberoxyd eine geringe in dem Mineral enthaltene Menge von Chlorwasserstoffsäure gefällt, und aus dem erhaltenen Chlorsilber der Chlorgehalt berechnet. Auch bei dieser Analyse wurde die Schwefelsäure, so wie die Thonerde, zur Controlle der ersten nochmals bestimmt.

Das Resultat dieser Analysen, auf Hundert berechnet, war:

		Sauerstoffgehalt.
Thonerde	32,566	15,20
Natron	17,837	4,56
Kalk	1,115	0,31
Kieselerde	35,993	18,70
Schwefelsäure	9,170	5,49
Eisen	0,041	
Chlor	0,653	
Wasser	1,847	
	<hr/>	
	99,222.	

2) Haüy von Nieder-Mendig.

Er findet sich in kleineren oder gröfseren Körnern in dem porösen Basalt von Nieder-Mendig bei Andernach am Rhein. Da in diesem Minerale sich ein durch Chlorwasserstoffsäure leicht zersetzbares Schwefelmetall befindet, und es von Interesse schien, die Quantität des Schwefels zu bestimmen, so wurde das feine Pulver in einen kleinen Kolben gebracht, der mit einem kleinen Wulfschen Apparate, in dem Kupferchloridlösung enthalten war, in Verbindung stand. Durch einen Welter'schen Trichter konnte, nachdem man sich von dem vollkommenen Dichthalten der Korke überzeugt hatte, die Chlorwasserstoffsäure auf das Pulver gegossen werden,

ohne daß bei der schnellen Einwirkung der Säure ein Entweichen von Schwefelwasserstoff in die Luft zu befürchten gewesen wäre. Das Gas mußte durch die Kupferchloridlösung in zwei Gläsern streichen, wobei der Schwefel sich mit dem Kupfer verband, und als Schwefelkupfer zu Boden fiel. Das Mineral wurde längere Zeit mit der Säure gekocht, um durch die Dämpfe dieser alles etwa noch in dem Kolben sich befindende Schwefelwasserstoffgas in die das Kupferchlorid enthaltende Vorlegeflasche überzutreiben. Nach Vollendung dieser Operation wurde die in dem Kolben sich befindende Masse mit Wasser verdünnt, die ausgeschiedene Kieselerde abfiltrirt, und die davon getrennte Flüssigkeit genau so behandelt, wie oben bei dem Nosean beschrieben wurde. — Das gebildete Schwefelkupfer wurde von der Kupferchloridlösung abfiltrirt, was jedoch nicht beim Ausfluß der Luft geschah; weshalb eine Quantität desselben als schwefelsaures Salz mit durch das Filtrum ging. Das unoxydirte wurde mit rauchender Salpetersäure übergossen, um das Filtrum so vollständig als möglich zu zerstören, dann etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und bis zur völligen Oxydation des Schwefels damit digerirt. Dann wurde diese Flüssigkeit mit der übrigen Kupferlösung vereint, mit Wasser verdünnt und durch Chlorbaryum die Schwefelsäure ausgefällt. Aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt wurde die in dem Mineral enthaltene Quantität Schwefel berechnet.

Aus einer kleinen mit Salpetersäure zersetzten Menge des Häfyns wurde auch hier der Chlorgehalt bestimmt.

Die Analyse gab folgende, auf Hundert berechnete Mengenverhältnisse der Bestandtheile:

		Sauerstoffgehalt.
Natron	9,118	2,33
Kalk	12,552	3,52
Thonerde	27,415	12,80
Kieselerde	35,012	18,28
Schwefelsäure	12,602	7,23
Schwefel	0,239	
Eisen	0,172	
Chlor	0,581	
Wasser	0,619	
	<hr/>	
	98,340.	

3) Lasurstein.

Er findet sich mit einem weissen feldspathartigen Mineral so verwachsen, daß er davon auf mechanische Weise nicht vollständig getrennt werden kann. Bei seiner Auflöslichkeit in Säuren kann er jedoch so ziemlich davon geschieden werden, wiewohl hierbei eine kleine Einmischung des andern Minerals nicht vollständig zu vermeiden seyn möchte, worin vielleicht auch ein Grund für die Verschiedenheit der gefundenen quantitativen Verhältnisse der Bestandtheile des Lasursteins und der des Haüyns liegen könnte. Ueberhaupt scheinen mir aus dem angeführten Grunde die aufgefundenen Bestandtheile wohl nicht die Zusammensetzung des Minerals anzugeben.

Die Analysen wurden ganz wie bei dem Haüyn angestellt, nur daß, um eine geringe Menge Phosphorsäure, wenn sie darin enthalten seyn sollte, auffinden zu können, bei der Analyse, wo Salpetersäure zur Zersetzung verwendet worden war, nach Abscheidung der Kieselerde, des Chlors und der Schwefelsäure, die Flüssigkeit, welche die Thonerde, das Eisen, den Kalk und das Natron enthielt, zur Trockne verdampft wurde. Die erhaltenen Salze wurden mit anderthalb Mal so viel Kieselerde und vier Mal so viel kohlensaurem Natron ver-

mischt und geschmolzen. Die geschmolzene Masse wurde mit Wasser behandelt; die wässrige Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, zur vollständigen Ausscheidung der Kieselerde zur Trockne verdampft, mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, mit Wasser übergossen und die Kieselerde abfiltrirt. Die Flüssigkeit, mit Ammoniak übersättigt, wurde in einem gut verschließbaren Glase mit Chlorcalciumlösung versetzt, wodurch jedoch kein Niederschlag erhalten und somit die Abwesenheit von Phosphorsäure dargethan wurde.

Von 2,531 Grm. des möglichst gut ausgesuchten Minerals blieben 0,93 Grm. unzersetzt, es war dies die eingesprengte weisse Felsmasse, die nicht auf mechanische Weise hatte getrennt werden können. Die übrigen Bestandtheile der zur Analyse verwendeten Menge betragen, auf Hundert berechnet:

Natron	9,09
Kalkerde	3,52
Thonerde	31,76
Kieselerde	45,50
Schwefelsäure	5,89
Schwefel	0,95
Eisen	0,86
Chlor	0,42
Wasser	0,12
	<hr/>
	98,11.

4) Künstlicher Ultramarin.

Auf ganz gleiche Weise wurde der künstliche Ultramarin, der in der Meißner Porcellanfabrik bereitet und von einer sehr schönen Farbe erhalten wird, untersucht. Die Resultate dieser Analyse, auf Hundert berechnet, sind:

		Sauerstoffgehalt.
Natron	21,476	5,49
Kali	1,752	0,31
Kalk	0,021	
Thonerde	23,304	10,88
Kieselerde	45,604	23,68
Schwefelsäure	3,830	2,29
Schwefel	1,685	
Eisen	1,063	
Chlor	eine kleine nicht quantitativ bestimmte Menge	
	<hr/>	
	98,735.	

Zu bemerken ist, daß hier bei der intensivsten Färbung des Pulvers auch die bei weitem größte Menge von Eisen und Schwefel sich findet, daß ferner bei dem nur graulich gefärbten Nosean fast kein Eisen und gar kein Schwefel nachgewiesen werden konnte. Es wäre daher nicht ganz unwahrscheinlich, wenn man die blaue Färbung dem Gehalte an Schwefeleisen zuschriebe.

Sämmtliche Analysen unterscheiden sich nur durch den angegebenen geringen Chlorgehalt, und etwas in den quantitativen Verhältnissen von den früher von Bergemann und Gmelin angestellten, indessen ist es nicht möglich, die Zusammensetzung aller durch ein und dieselbe chemische Formel auszudrücken, was nach der Uebereinstimmung in der Form und der Spaltbarkeit nicht unwahrscheinlich war. Berücksichtigt man den Nosean allein, von dem mir die reinste und größte Menge zur Analyse zu Gebote stand, so verhalten sich die gefundenen Sauerstoffmengen des Natrons und der Kalkerde zu denen der Thonerde und zu denen der Kieselerde und Schwefelsäure zusammen wie 4,87 : 15,20 : 24,195 oder nahe wie 1 : 3 : 5. Nimmt man nun an, daß die Schwefelsäure einen Theil der Kieselsäure er-

setzen könne, so erhält man hiernach die sehr einfache Formel: $\text{Na}^3 \text{Si}^2 + 3 \text{ÄlSi}$, wo sich der Sauerstoff wie 3 : 9 : 15 oder wie 1 : 3 : 5 verhält, eine Annahme indessen, die wohl nicht gestattet werden darf.

VIII. *Beobachtungen über die Wassermengen einiger Flüsse, so wie auch der Quellen der Lippe und Pader;*

von G. Hagen,

Geheimen Ober-Baurath in Berlin. •

In dem *Annuaire du bureau des longitudes* für das Jahr 1834 hat Arago die Resultate von verschiedenen Messungen der Wassermenge der Seine bei Paris mitgetheilt, und daraus das ganze Wasserquantum hergeleitet, welches die Seine durchschnittlich im Laufe eines Jahres abführt; durch Vergleichung desselben mit demjenigen Theile des Flußgebietes, worin alle Zuflüsse der Seine oberhalb des Beobachtungsortes entspringen, ergab es sich, daß diese ganze Fläche nur 7 Zoll 1 Linie hoch jährlich mit Wasser bedeckt werden dürfe, um eine Strömung, wie sie wirklich beobachtet ist, zu unterhalten, oder mit andern Worten, daß etwa nur der dritte Theil des atmosphärischen Niederschlages aus dem Flußgebiete der Seine nach dem Meere abfließt, während zwei Drittheile verdunsten.

Eine ähnliche Untersuchung hatte schon früher Dalton in Betreff der Flüsse in England und Wales angestellt (vergl. diese Annalen, Bd. XV S. 249), und wenn dabei auch wirklich keine Messungen, sondern nur sehr rohe Schätzungen zum Grunde gelegt wurden, so verdient doch bemerkt zu werden, daß sich als Resultat eine Wasserhöhe von 12 Zoll 7 Linien ergab, welche die Flüsse Englands zu speisen schien.

Im Preussischen sind in neuerer Zeit zu verschiedenen hydrotechnischen Zwecken vielfache Messungen der Wassermenge in verschiedenen Strömen, und zwar gewöhnlich mit großer Sorgfalt, zum Theil aber auch bei verschiedenen Wasserständen angestellt worden, welche gewiss zu einer Vergleichung sehr brauchbar waren. Ich habe diese Vergleichung durchgeführt, und indem ich die Resultate derselben hier mittheile, scheint es mir nothwendig, zugleich das Verfahren bei der Messung und die Methode der Berechnung anzudeuten, indem sich daraus der Grad der Sicherheit der Resultate am leichtesten beurtheilen lassen wird.

Die Messung wird immer zu einer Zeit angestellt, wo der Fluß sich im Beharrungszustande befindet, das heisst wo er weder anschwillt, noch sich senkt; bemerkt man also während der Operation ein Steigen oder Fallen des Wasserspiegels, so wird die Arbeit als unbrauchbar verworfen, und sobald die Umstände günstig scheinen, auf's Neue begonnen. Die Wassermenge, die der Fluß in einer Secunde abführt, ist gleich dem Producte aus seinem Querschnitte in die mittlere Geschwindigkeit.

Die erste Grösse ist sehr leicht zu messen, doch bietet die Bestimmung der letzteren sehr große Schwierigkeiten, denn das Wasser bewegt sich an einzelnen Theilen der Oberfläche viel schneller, als an andern, und an der Oberfläche wieder schneller, als in der Tiefe. Man hat nun zwar den Versuch gemacht, das Verhältniß zwischen der größten Geschwindigkeit und der mittleren aus Beobachtungen herzuleiten, und namentlich ist dieses in Frankreich geschehen; allein es zeigt sich sehr deutlich, daß ein solches constantes Verhältniß gar nicht existirt, und dabei wahrscheinlich manche Umstände von Einfluß sind, die man in den üblichen Formeln der Hydraulik noch gar nicht beachtet.

Es bleibt sonach, wenn man zu einem richtigen Resultate gelangen will, nichts anderes übrig, als eine große

Menge Geschwindigkeitsmessungen an verschiedenen Stellen und in verschiedenen Tiefen in demselben Profile zu machen, und zwar so nahe neben einander, daß sich nur geringe und regelmäßig eintretende Differenzen zeigen.

Man wählt eine recht gerade und regelmäßige Stromstrecke (wo die Geschwindigkeiten immer noch am gleichmäßigsten zu seyn pflegen), steckt an den Ufern eine Linie ab, welche die Richtung des Stromes senkrecht schneidet, und spannt entweder eine eingetheilte Leine quer über, oder aber, wenn dieses wegen der Breite des Stromes und wegen der Schifffahrt nicht möglich ist, so muß man durch andere Alignements die abgesteckte Querlinie in verschiedene Sectionen zerlegen. Der letzte Fall kommt indessen nicht leicht vor; damit aber die Leine sich bei der unvermeidlichen Benetzung nicht verkürzt, oder durch zu starkes Anspannen nicht verlängert, so muß sie durch eine besondere Vorbereitung dem hygroskopischen Einflusse möglichst entzogen werden, und außerdem muß man durch eine genaue Winkelmessung die Entfernung der beiden Befestigungspunkte vorher bestimmen, wodurch die Ausdehnung der Leine sich immer controliren läßt. Indem man nun an den Theilungspunkten der Leine, etwa in 6 bis 24 Fuß Abstand von einander, die Tiefen mißt, so ist es leicht, darnach das Profil genau genug aufzutragen, und dasselbe wird durch die Tiefenlinien in eine Anzahl gleich breiter Sectionen eingetheilt.

Es läßt sich die mittlere Geschwindigkeit jeder Section sehr bequem mittelst des Cabelo'schen Stabes finden, das ist durch einen cylindrischen Stab aus Blech, der durch Einfüllen von Gewichten so beschwert wird, daß er senkrecht schwimmt, und zugleich in jeder Section beinahe den Boden berührt. Es ist klar, daß dieser Stab, in sofern er in jeder Höhe von dem anstoßenden Wasser gleichmäßig afficirt wird, die mittlere Geschwindigkeit aller Wasserschichten annehmen wird, und aus

seiner Neigung kann man zugleich darauf schliessen, wo die grössere Geschwindigkeit stattfindet, und ob die Differenz bedeutend ist. Man hat mehrfach, und namentlich in der Rheinprovinz, dieses Instrument benutzt, es treten dabei indessen die beiden Schwierigkeiten ein, dass man immer nicht bis zum Boden herabmisst, und daher die unteren Wasserschichten ganz unberücksichtigt bleiben, und sodann, dass der Stab sich nicht in der bestimmten Section des Profils bewegt, sondern immer derjenigen Linie im Strome sich nähert, wo die grösste Geschwindigkeit stattfindet.

Gewöhnlich wird daher ein anderes Instrument angewendet, der Woltman'sche Flügel; es gleicht einer gewöhnlichen, sehr kleinen Windmühle, wo jedoch die Flügel nur kurze Blättchen sind, und wo die Flügelwelle eine Schraube ohne Ende trägt, die ein kleines gezahntes Rad dreht, woran man die Umdrehungen zählt; indem hierbei noch die Vorrichtung zum Ausrücken und Feststellen des letzteren angebracht ist, so kann man die Anzahl der Umdrehungen etwa während einer Minute in jeder beliebigen Tiefe beobachten, und daraus sehr sicher die daselbst stattfindende Geschwindigkeit ermitteln.

Seitdem Woltman im Jahre 1790 die Beschreibung dieses Instrumentes bekannt machte und dessen Anwendung empfahl, haben die deutschen Wasserbaumeister es bei jeder Gelegenheit benutzt, und es sicherer als jedes andere Instrument befunden; auch in Frankreich hat man sich in der letzten Zeit desselben bedient ¹⁾ (*le strommesser de Woltman*), dagegen meldeten die englischen Journale erst im Jahre 1836, dass ein gewisser Hr. Saxton sich darauf hätte ein Patent ertheilen lassen.

Hiermit werden nun in verschiedenen Tiefen der einzelnen Sectionen die Geschwindigkeiten gemessen, und indem man jede mit dem zugehörigen Flächentheile des

1) *Annales des ponts et chaussées*, 1833, II p. 150.

Profiles multiplicirt, so stellen sich die partiellen Wassermengen heraus, deren Summe die ganze Wassermenge des Flusses ergibt.

Die Mühsamkeit und Kostbarkeit der beschriebenen Operation erlaubt es natürlich nicht, diese Messungen für alle Wasserstände auszudehnen, und sonach ist es unmöglich, unmittelbar die mittlere Wassermenge daraus herzuleiten. Die Wasserstände werden an Flüssen und Strömen, und meist an vielen Stellen, regelmäfsig an jedem Tage beobachtet und notirt, und sonach kann man den mittleren Wasserstand mit grofser Sicherheit für jedes Jahr oder jede längere Periode finden; es fragt sich aber zunächst, ob dem mittleren Wasserstande auch wirklich die mittlere Wassermenge entspricht. Man dürfte dieses kaum annehmen, indem bei einer vorkommenden Anschwellung in der Regel sich die Breite des Profiles und zugleich die Geschwindigkeit vergrößert, und sonach die Wassermenge in einem stärkeren Verhältnisse wachsen mufs, als der Wasserstand. Nichts desto weniger sind die notirten höchsten Wasserstände gewöhnlich die Folge von Sperrungen des Stromes durch Eis, wobei also die Geschwindigkeit sehr gering ist, oder wohl ganz aufhört, und demnächst ist es auch ganz üblich, dafs bei jeder Anschwellung die grösste Höhe derselben in die Tabelle geschrieben wird, wenn die mittlere Höhe für den ganzen Tag auch merklich darunter bleibt. Hier-nach findet einige Compensation gewifs statt; dafs dieselbe vollständig sey, darf man kaum erwarten, da sich aber nichts Bestimmtes angeben noch eine Hypothese darüber begründen läfst, so bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dafs bei dem mittleren Wasserstande auch wirklich die mittlere Wassermenge abgeführt wird.

Zur Bestimmung des mittleren Wasserstandes habe ich das Jahr 1833 gewählt, indem dasselbe sowohl in Bezug auf den jährlichen Niederschlag, als auf den Wasserstand der Flüsse nahe genug einen mittleren Werth

ergiebt. Nun blieb aber noch die Schwierigkeit, die Wassermenge, die bei einem anderen Wasserstande beobachtet war, auf diesen zu reduciren. Das Verfahren der Interpolation konnte mit Sicherheit nur für die Weser angewendet werden, alle übrigen vorliegenden Messungen waren entweder nur einfach, oder doch bei Wasserständen angestellt, die unter dem mittleren lagen; nichts desto weniger muß ich bemerken, daß jedesmal die Differenz nicht groß war, und ich habe solche Messungen, die sich auf sehr niedriges Wasser beziehen, ganz unbeachtet gelassen. Indem ich nun von der gewöhnlichen Voraussetzung ausging, daß der Widerstand dem Quadrate der Geschwindigkeit proportional sey, und ich außerdem noch die Annahme machte, daß bei der betreffenden Aenderung des Wasserstandes die Breite des Flusses unverändert bleibt (was sich in sofern zu rechtfertigen scheint, als beim mittleren Wasserstande die Ufer noch nicht inundirt zu werden pflegen), so kam ich auf den folgenden Ausdruck. Wenn M die beobachtete Wassermenge bezeichnet und h die entsprechende mittlere Tiefe des Profiles, so findet man bei einer Aenderung des Wasserstandes um die Höhe a , wodurch also h sich in $h+a$ verwandelt, die Wassermenge, oder:

$$M' = \left(\frac{h+a}{h} \right)^{\frac{3}{2}} M.$$

Die an der Weser angestellten Messungen, die sich auf verschiedene Wasserstände beziehen, erlaubten es, eine directe Prüfung der Zulässigkeit dieses Ausdrucks vorzunehmen, und die Probe ergab, daß die Abweichungen nicht sehr groß waren.

In der folgenden Tabelle sind nun die Resultate der Messungen zusammengestellt; die zweite Columne weist nach, wie viel Kubikfuß Wasser der Strom durchschnittlich in jeder Secunde von jeder Quadratmeile Flußgebiet abführt, und die dritte Columne bezeichnet die Höhe, in welcher die jährliche Wassermenge des Flus-

ses das ganze Flußgebiet bedecken würde, oder wie viel Zölle von der Niederschlagshöhe durch den Fluß in einem Jahre abgeführt worden.

	Wassermenge in 1 Secunde. Kubikfuß.	auf 1 Qua- dratmeile. Kubikfuß.	Höhe des Wassers. Zolle.
1) Der Rhein bei Emmerich	76 000	27,2	17,8
2) Die Ems bei Rheine	600	9,3	6,1
3) Die Weser bei Schlüssel- burg	7 100	19,2	12,6
4) Die Weichsel vor der No- gat-Mündung	29 000	8,4	5,5
5) Der Pissek am Ausfluß aus dem Spirding-See	330	9,4	6,2

Der wahrscheinliche Fehler in diesen Resultaten mag mit Rücksicht auf die Fehler der Messung und die mancherlei Hypothesen in der Rechnung wohl $\frac{1}{10}$ betragen. Wenn man aber einen solchen auch annimmt, so bleiben dennoch so wesentliche Differenzen, daß sie durch die verschiedene Regenmenge allein nicht erklärt werden können, sondern der große Einfluß der Beschaffenheit des Flußgebietes sich darin noch sehr deutlich zu erkennen giebt. Die Flüsse, welche in Gebirgsgegenden ihr Wasser sammeln, erhalten den Niederschlag viel vollständiger, als die, welche in sandigen Ebenen entspringen; denn hier saugt sich der Boden voll Wasser und dasselbe tritt größtentheils durch Verdunstung wieder in die Luft, während nur ein kleiner Theil davon in die Betten der Bäche und Flüsse gelangt.

Wasserreichthum der Quellen der Lippe und Pader.

Die Quellen der Lippe und Pader in der Umgegend von Paderborn haben wegen der großen Wassermengen, die sie gleich beim ersten Erscheinen liefern, schon häufig die Aufmerksamkeit auf sich gezogen; doch ist ihre Reichhaltigkeit, so viel mir bekannt, noch nie gemessen worden

den, woher eine Mittheilung hieüber nicht ohne Interesse seyn dürfte. Die folgenden Angaben sind die Resultate von Messungen, die ich am 6. Juli 1839 anstellte; es hatte damals zwar einige Tage hindurch geregnet, nichts desto weniger waren die Bäche und Flüsse keinesweges besonders angeschwollen, sondern sie zeigten nur einen mittleren Sommer-Wasserstand.

Die *Pader*, die bei Neuhaus in die Lippe fällt, entspringt am Fusse der Anhöhe in Paderborn, worauf der Dom steht. Die Fahrbahnen der Strassen werden hier etwa 6" hoch von dem Wasser inundirt, welches von beiden Seiten unter den erhöhten Trottoirs und unter den Häusern hervorbricht; so sammelt sich auf einem Flächenraume von etwa 100 Ruthen Länge und 60 Ruthen Breite eine Wassermasse, welche im Stande ist zehn unterschlächtige, neben einander liegende Mühlenräder zu treiben, von denen jedes durch andere Quellen in Bewegung gesetzt wird. Die Anzahl aller Wasserräder in Paderborn ist noch gröfser, doch führe ich diejenigen nicht mit auf, welche vor oder hinter der Hauptreihe von Mühlen liegen. Das vorbrechende Wasser ist sehr klar und rein, und von angenehmen Geschmack, nur nach heftigen Regnen werden einige Quellen getrübt; grofse Anschwellungen ereignen sich nie, und eben so nehmen die Quellen auch nie stark ab, der ganze Unterschied zwischen dem höchsten und niedrigsten Wasserstande scheint nur etwa 1 Fuß zu betragen. An der Neuen Brücke, dicht vor der Stadt, sind alle diese Quellen vereinigt, ich fand daselbst die Wassermenge gleich $220\frac{1}{2}$ Kubikfuß in der Secunde. Der auf den Karten angegebene kleine Bach, die Raute, hat sich hier noch nicht mit der Pader vereinigt; ihre Wassermenge war auch höchst unbedeutend, und betrug kaum 1 Kubikfuß. Die erwähnten $220\frac{1}{2}$ Kubikfuß sind sonach die Wassermenge, die auf einer Fläche von kaum 30 Morgen hervorbricht.

Noch interessanter, wenn gleich viel minder reich-

haltig, ist die Quelle der *Lippe* bei Lippspringe; neben dem Städtchen dieses Namens erhebt sich ein Plateau, etwa 30 Fufs über den Wiesengrund, das sich nach dem westlichen Abhange des Teutoburger Waldes hinzieht, und welches dem Anscheine nach ziemlich horizontal liegt, und sogar durch eine merkliche Vertiefung noch von der Anhöhe getrennt wird; doch muß ich die Richtigkeit dieser Vermuthung dahin gestellt seyn lassen, indem ich kein Nivellement ausgeführt habe. Die erwähnte Anhöhe fällt neben Lippspringe steil ab, und am Rande derselben liegt die Ruine der alten Tempelburg. Unmittelbar davor befindet sich ein Weiher, der keinen Bach aufnimmt und gar keinen sichtbaren Zufluss hat. Er ist auf der Seite nach der Wiese durch einen niedrigen Deich abgeschlossen, seine ganze Länge beträgt etwa 25 Ruthen und seine größte Breite in der Mitte nur etwa 5 Ruthen. In der Mitte scheint die Tiefe sehr bedeutend zu seyn, und hier treten die unterirdischen Zuflüsse hervor, welches sich theils durch die Luftblasen und theils auch dadurch zu erkennen giebt, daß an der südlichen Seite alle Wasserpflanzen von der starken Strömung geneigt sind, während sie auf der nördlichen Seite ganz senkrecht stehen. Am südlichen Ende, wo der Weiher in einen Kanal übergeht, liegt eine Mühle, die drei unterschlächtige Räder und ein Freigerinne hat. Durch letzteres, und durch das eine Mahlgerinne flossen in der Secunde 27 Kubikfufs ab.

Am Fusse desselben Plateaus, etwa 100 Ruthen davon entfernt, in nordöstlicher Richtung entspringt ein anderer Zufluss der Lippe, der *Jordan*, der der Sage nach seinen Namen erhalten hat, als Karl der Grosse 20000 Sachsen darin taufen liess. Unter dem üppig bewachsenen, ziemlich steilen Ufer tritt aus einem natürlichen Gewölbe von etwa 1½ Fufs Weite der eine Quell hervor, und bildet sogleich ein tiefes Bassin im Wiesengrunde. Aus dem Boden dieses Bassins sprudelt der zweite Quell

auf, und zwar mit solcher Heftigkeit, daß er an der Oberfläche einen Wasserberg von 3 bis 6 Zoll Höhe bildet, der abwechselnd mit lautem Rauschen steigt und niederfällt. Bei der Fufsbrücke, die gegen 100 Ruthen unterhalb der Quelle liegt, maafs ich die Wassermenge des Jordans, und fand sie gleich 19 Kubikfufs in der Secunde. Der auf den Karten angegebene Bach, der vom Lippeschen Dorfe Schlangen herkommt, ist wieder sehr unbedeutend, und vereinigt sich auch erst weiter unterhalb mit der Lippe.

Fragt man nun, wo diese grofsen Wassermengen herkommen, so giebt die oberflächlichste Betrachtung der Umgebungen von Padèrborn hierüber hinreichenden Aufschluß. Die kleineren Bäche, die man sowohl auf der Strafsenach Gesecke als nach Lichtenau kreuzt, sind im Sommer vollständig versiegt, sie führen selbst nach einem heftigen Regen auch nicht einen Tropfen der Lippe zu, und nur bei anhaltend nasser Witterung sammelt sich Wasser in ihnen an. Der in allen Richtungen mit Spalten und Klüften durchzogene Kreidemergel, der Paderborn auf der Südseite von Nord-Ost bis Westen umgiebt, nimmt alles Regenwasser sogleich in sich auf, und führt es den unterirdischen Gängen der Lippe und Pader zu. Auf dem Wege nach Lichtenau trifft man zunächst im Haxter Grunde ein Bachbett an, das jedoch im Sommer so trocken bleibt, daß auf der westlichen Seite der Chaussee zwischen den Ackerflächen gar kein Raum für den Abflufs des Wassers offen gelassen und das Thal in seiner ganzen Breite als Acker bestellt wird. Der zweite Bach, den man hier findet, ist die Sauer, die auf der Egge bei Kleinenberg in der Entfernung von zwei Meilen ihre Quellen hat; auch ihr Bett ist neben der Chaussee in den Sommermonaten ganz trocken. Verfolgt man dasselbe aber aufwärts, so findet man etwa 300 Ruthen weiter bei den ersten Häusern des Dorfes Grundsteinheim schon Wasser in dem Bache, es stürzt

sich (etwa $\frac{1}{2}$ Kubikfuß in der Secunde) in eine flache Oeffnung im natürlichen Kalkboden, wo es verschwindet. Die Wassermenge, die am anderen Ende des Dorfes im Bache strömte, war schon viel bedeutender, und noch weiter aufwärts bei Lichtenau trieb zu derselben Zeit eben dieser Bach schon einen Mahlgang der dortigen Mühle. Das Verschwinden dieses sehr bedeutenden Baches wird offenbar noch durch die auffallende Verlängerung seines Laufes begünstigt. Er entspringt, wie erwähnt, auf der Egge bei Kleinenberg, und fließt etwa zwei Meilen nordwestlich bis Iggenhausen vor Grundsteinheim, also in der Richtung nach Paderborn zu; von hier ab ist jedoch das Thal nordwärts ganz geschlossen und es senkt sich südwärts; der Bach muß also jetzt diese Richtung annehmen und dieselbe etwa $1\frac{1}{2}$ Meile weit verfolgen, wo er bei Atteln in die Altenau fällt, die sich später in die Alme ergießt; der unterirdische Lauf ist also um drei Meilen kürzer, als der des Bachbettes. Die Alme verliert aber auch wieder einen großen Theil ihres Wasserreichthums, und speist damit die reichen Quellen, die bei Geseke den Brackenbaumer Bach bilden.

IX. *Verbesserung der Volta'schen Säule.*

Hr. Martyn J. Roberts hat die für die Praxis wichtige Entdeckung gemacht, daß Zink, combinirt mit *Eisen*, in verdünnter Schwefelsäure einen weit (bei seinen Versuchen 4 Mal) kräftigeren Strom liefert als unter gleichen Umständen eine Combination von Zink und Kupfer (*Phil. Mag. Vol. XVI p. 142*). — Ich habe diese auffallende, obwohl durch Schwäche des Uebergangswiderstands beim Eisen erklärliche Thatsache vollkommen bestätigt gefunden. Sowohl in Schwefelsäure, als Salpetersäure, als Kochsalzlösung war der Strom von *Zink-Eisen*, selbst nach Einschaltung eines beträchtlichen Widerstandes, bedeutend stärker als der von Zink, combinirt mit *Kupfer*, *Silber* oder *Platin*, doch schwächer als der der Daniell'schen Kette. Man kann also in allen gewöhnlichen Batterien das Kupfer mit *großem Vortheil* durch *Eisen* ersetzen. Nächstens mehr hierüber.

P.

X. *Ueber ein neues Vorkommen verschiedener Fossilien, welches mit dem zu Finbo in Schweden grofse Aehnlichkeit hat;*
von Th. Scheerer.

Senkrecht stehende Gneisschichten, welche etwa in der Nord-Süd-Richtung streichen, gehören bekanntlich in Norwegen zu den häufigen Vorkommnissen. Die Kobalterze von Skutterud sind in ihnen eingelagert, so wie die Kongsberger Silbergänge in ihnen auftreten. - Auch noch Meilen weit in nördlicher und südlicher Richtung von den Skutteruder Gruben läfst sich dieses Verhältnifs beobachten, und tritt unter andern auf dem Sätersberge, dicht bei dem Hofe Fossum im Kirchspiel Modum sehr deutlich hervor. Der Gipfel dieses Berges besteht aus zum Theil treppenartig über einander hinansteigenden, senkrechten Gneisschichten, wie sich dies sehr deutlich von einer auf der entgegengesetzten Seite der Landstrafse gelegenen Höhe übersehen läfst. Eine dieser verschiedenen senkrechten Wände (von mehreren Lachtern Länge und etwa 3 Lachtern Höhe) zeichnet sich vor den übrigen sogleich durch ihre hellere Farbe aus, dafs man auf den ersten Anblick meinen sollte, eine der so häufig im Gneise auftretenden Quarznieren vor sich zu haben. Bei genauerer Untersuchung findet sich jedoch, dafs Quarz nur den geringsten Antheil an dieser Färbung hat, und dafs es besonders eine Ausscheidung von weifsem Feldspathe mit Albit ist, welche beide Mineralien diese Farbe bedingen. Ich sage hier absichtlich »Ausscheidung,« denn die Namen Gang und Lager wären beide hierbei gleich unpassend. Weiter unten werde ich auf die geognostische Bedeutung dieses Vorkommnisses zurückkommen,

nachdem ich eine Skizze sämmtlicher hier auftretender Mineralien gegeben habe. Es sind dies die folgenden:

1) *Feldspath*, von weißer Farbe und glänzenden Spaltungsflächen. Er bildet die Hauptmasse der Ausscheidung. Ich schloß eine Quantität desselben durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali auf, und fand darin:

66,66 Kieselerde

18,82 Thonerde

Spur Talk

Die fehlenden 14,52 Procent sind Alkali, welches durch eine Flußsäure-Analyse nicht näher bestimmt wurde, da das Verhältniß der Kieselerde zur Thonerde schon genügend zeigte, daß ich mit einem gewöhnlichen Orthoklas zu thun hatte. Sehr möglich wäre es jedoch, daß außer dem Kali vielleicht noch etwas Natron darin enthalten seyn könnte.

2) *Albit*. Scheeweiß, manchmal mit einem schwachen Stich in's Grünliche. Zum Theil in jenen feinkörnigen, zuckerartigen Massen, die für den Albit so charakteristisch sind, zum Theil auch in sehr ausgezeichneten blättrig strahligen Parthien ¹⁾, an denen die Zwillingbildung zu beobachten ist. Durch Aufschließen einer Quantität blättrigen Albits mit kohlensaurem Alkali fand ich in demselben:

71,18 Kieselerde

18,50 Thonerde

0,60 Talkerde

und aus dem Fehlenden würden sich also 9,72 Procent Natron ergeben. In dem Albit ist es nun vorzugsweise, daß die andern hier beschriebenen Mineralien eingewachsen sind.

1) Fügt man diesen beiden Arten von dem Auftreten des Albits noch die in größeren krystallinischen Stücken (dem Feldspathe ähnlich) hinzu, so hat man ein ausgezeichnetes Beispiel, ein wie sehr verschiedenes Aeußere ein und dieselbe chemische Verbindung haben kann.

3) *Quarz*. Zum Theil in mehr oder weniger feinkörnigen Parthien im Albite eingesprengt, und sich zwischen die Blätter desselben legend, zum Theil auch in rings herum ausgebildeten Krystallen (sechseitigen Prismen mit hexagonaler Pyramide), welche jedoch ein eigenthümliches mattes, wie auf der Oberfläche geätztes Ansehen haben. Einige sind auch durch, der einen Pyramidenfläche parallele, Sprünge ausgezeichnet, ähnlich Blätterdurchgängen.

4) *Turmalin*. Krystalle von Liniengröße bis zu Armesdicke. Schwarz, an den Kanten braun durchscheinend. Selten sind dieselben deutlich ausgebildet, zum Theil wie büschelförmig zusammengewachsen und von großer Sprödigkeit.

5) *Beryll*, von weißlicher bis weingelber Farbe; durchscheinend bis undurchsichtig. Theils in massigen Parthien, theils in sechseitigen Prismen. Der größte von mir aufgefundenen Krystall, welcher jetzt in der Mineraliensammlung der Universität zu Christiania aufbewahrt wird, mag etwa drei Zoll im Durchmesser haben. Er ist mehrere Zoll lang, aber an beiden Enden abgebrochen. Dieser Krystall war es, welcher überhaupt meine Aufmerksamkeit auf den Fundort dieser Mineralien lenkte. Derselbe war senkrecht im Albite eingewachsen, so daß er auf der oberen horizontalen Fläche der Gebirgswand ein regelmäßiges Sechseck zeigte. Offenbar ist ein Theil des Gesteins durch irgend einen gewaltsamen Proceß abgerissen worden, welcher den senkrecht stehenden Krystall durchbrach, und seine obere Hälfte mit den umgebenden Mineralien wegführte ¹). Die Zusammensetzung dieses Berylls fand ich folgendermaßen:

- 1) Spuren gewaltsam fortbewegter Gesteinsmassen finden sich in den von Sefström zuerst beschriebenen und gewürdigten Furchungen (Åsar) am Saetersberge sehr ausgezeichnet, wie ich sie überhaupt an verschiedenen Stellen im südlichen Norwegen sehr häufig beobachtet habe.

67,00	Kieselerde
19,64	Thonerde
12,56	Beryllerde
0,53	Eisenoxyd
0,18	Kalkerde

99,91

also in genügender Uebereinstimmung mit der des von Berzelius analysirten Berylls von Finbo.

6) *Topas* (Pyrophysalith). Weifs, zum Theil schwach grünlich. Unvollkommen ausgebildete Krystalle, aber meist mit glänzenden basischen Spaltungsflächen. Auch diese Krystalle sind auf der Oberfläche stets matt und im Innern trübe.

7) *Flusspath*, grüner und violblauer, tritt in kleinen körnigen Parthien im Albite auf.

8) *Grunat*. Dunkelbraun. In einzelnen, oft ziemlich grossen, aber stets unregelmässigen, auf der Oberfläche matten Krystallen.

9) *Glimmer*, besonders ein kleinschuppiger, hellgelber, der zuweilen in einen braunen, grossblättrigen übergeht. Ein anderer, ebenfalls feinschuppiger, aber schwärzlichgrauer Glimmer scheint ebenfalls nur eine Varietät des gelben zu seyn. Derselbe schmilzt nicht vor dem Löthrohre, noch färbt er die Flamme roth, wird dagegen weifs, undurchsichtig und fein porös, scheint also kein Lithion, wohl aber Fluor zu enthalten.

10) *Arsenikeisen*. In kleinen Parthien im Albite einsitzend. Zwischen silberweifs und stahlgrau, von dem spec. Gew. 7,09. Ich fand es zusammengesetzt aus:

70,09	Arsenik
1,33	Schwefel
27,39	Eisen

98,81

was also einer Verbindung von FeAs^2 entsprechen würde, wenn man den Schwefel als zu eingemengtem Arsenikies gehörig betrachtet, was offenbar das Natürlichste ist. Hiernach wäre dieß Mineral dieselbe Verbindung wie das Arsenikeisen von Reichenstein. Ich hege jedoch Zweifel, ob dieß wirklich der Fall sey. Ein Bruchstück eines Krystalls, welches ich von dem Arsenikeisen von Saetersberg besitze (obwohl sich nach demselben die Krystallform nicht genau bestimmen läßt), zeigt deutlich, daß sie mit der des Reichensteiner Arsenikeisens nicht in Uebereinstimmung gebracht werden kann. Ich bin jetzt mit Analysen beschäftigt, um dem Grunde dieser Verschiedenheit auf die Spur zu kommen.

Man ersieht aus der Beschreibung dieser Mineralien, daß die meisten derselben, wie Beryll, Topas, Albit, Feldspath, Flußspath u. s. w., denen von Finbo völlig ähnlich sind. Namentlich sind es Stücke von Albit, welche Beryll und Pyrophysalith eingeschlossen enthalten, die den Stufen von Finbo so völlig gleichen, daß man glauben sollte, sie wären von derselben Fundstätte. Aber auch die ganze Art des Vorkommens im Gneise hat mit der von Finbo große Aehnlichkeit, nur möchte ich daselbe nicht, wie schon oben erwähnt, für einen Gang ansprechen. Die Gränze zwischen der Ausscheidung und dem umgebenden Gneis ist freilich völlig scharf und ohne Uebergang, aber nirgends ist eine Verschiebung oder Verdrückung der senkrechten Gneisschichten zu beobachten. Die Totalmasse der beschriebenen Mineralien zeigt sich auf der Oberfläche des Saetersberges als eine rings herum vom Gneise begränzte Niere, die nur dann gang- oder lagerähnlich erscheinen würde, wenn ihre nördlichen und südlichen Gränzen durch irgend ein Hinderniß nicht sichtbar wären. Einzelne schmale Gneisstreifen setzen sogar in sie hinein, ohne Veränderung ihres Streichens und Fallens. Kurz es unterliegt wohl

kaum einem Zweifel, daß die Gneisschichten und diese fremde nierenartige Ausscheidung: *sich friedlich neben einander ausgebildet haben.*

Ein Umstand, der ebenfalls noch Aufmerksamkeit zu verdienen scheint, ist die eigenthümliche Sprödigkeit und Bröcklichkeit aller dieser Mineralien, was vielleicht mit der matten, wie geätzten Oberfläche mehrerer derselben zusammenhängt. Da Fluor bei der Entstehung dieser Mineralien keine unwesentliche Rolle gespielt zu haben scheint, so wäre es wohl möglich, daß es durch seine im hohen Grade auflösende und ätzende Eigenschaft zu dieser Eigenthümlichkeit beigetragen habe.

Die Aehnlichkeit zwischen dem Vorkommnisse von Saetersberg und dem von Finbo würde noch vollkommener seyn, wenn ersteres auch die von Berzelius an letzterem Orte aufgefundenen, seltenen Mineralien enthielt. Jedoch weder von Orthit, Gadolinit, Tantalit, Yttrotantal noch von einigen anderen, habe ich bisher Spuren auffinden können. An ihrer Stelle treten dagegen, gleichsam ergänzend, Turmalin und Arsenikeisen auf, welche wieder zu Finbo fehlen. Beide Mineralanhäufungen sind also, so zu sagen, nicht aus demselben Kessel geschöpft, sondern zwei analoge Bildungen, die wahrscheinlich aus derselben *Ursache* entstanden, sich aber nicht unter gleichen *Umständen* fortbildeten.

XI. *Chemische Untersuchung des Poonahlits und des Thulits; von C. G. Gmelin.*

(Aus einer vom Verf. übersandten Dissertation.)

1) *Poonahlit*. Dießs Fossil ist ein neues Glied in der Familie der Zeolithe und den Arten des Mesotyps (Skolezit, Natrolith u. s. w.) im Aeufsern ähnlich. Während aber bei den bisher zur Gattung Mesotyp gerech-

neten Fossilien der Winkel zwischen zwei Seitenflächen des Prismas 91° bis $91^\circ 38'$ beträgt, ist er beim Poonahlit nach den Messungen von Brooke $= 92^\circ 20'$. Diefs veranlafste Brooke das Fossil als eine eigenthümliche Zeolithspecies zu betrachten und nach seinem Fundort *Poonah* (lies: *Punah*) in Ostindien Poonahlit zu nennen. Der Poonahlit erscheint in langen dünnen Prismen (von denen einige hundert ohne Endflächen waren) und kleidet die Drusenräume im Apophyllit und Muttergestein aus. Sein spec. Gewicht ist $= 2,1622$ bei $+10^\circ$ R.

Die Zerlegung des Poonahlits ergab in 100 Th. deselben:

	Beobachtet.	Sauerstoff.	Berechnet.
Kieselsäure	45,120	23,44	45,07
Thonerde	30,446	14,22	31,33
Kalk	10,197	2,86	10,43
Natron, mit Spur von Kali	0,657	0,11	
Wasser	13,386	11,90	13,17
	<hr/> 99,806		<hr/> 100,00

was mit dem nach der Formel:



berechneten Resultat, wie man sieht, übereinstimmt. Der Poonalith ist also eine zur Gattung Mesotyp gehörende Art, deren Formel am meisten Analogie hat mit der des Skolezits und Natroliths, denn:

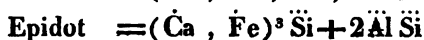
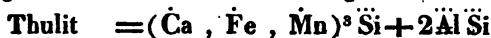


2) *Thulit*. Der ächte Thulit findet sich in rosen- und pfirsichblüthrothen, krystallinischen Massen mit Quarz, Flußspath und blauem, durch Kupferoxyd gefärbten Idocras bei Suland in Tellemarken in Norwegen. Thomson fand in demselben: Kieselsäure 46,10, Ceroxydul 25,95, Kalk 12,50, Eisenoxyd 5,45, Kali 8,00 und Was-

ser 1,55 (Summe 99,55). Diefs auffallende Ergebnifs veranlafste den Verfasser schon vor mehren Jahren einen ächten, von Prof. Esmark in Christiania erhaltenen Thulit zu untersuchen, und dabei erhielt er:

Kieselerde	42,808
Thonerde	31,144
Kalk	18,726
Natron, mit Spur von Kali	1,891
Eisenoxyd	2,288
Manganoxyd	1,635
Wasser	0,640
	<hr/> 99,132.

Diefs stimmt vollkommen mit dem Resultat einer vorläufigen Untersuchung von Berzelius ¹⁾, durch die sich ebenfalls kein Ceroxydul im ächten Thulit ergab. Thomson mufs also wohl ein anderes Fossil untersucht haben. Durch obige Analyse wird übrighens die Behauptung von Brooke und Levy ²⁾, dafs der Thulit zum Epidot gehöre, vollkommen bekräftigt, denn es ist:



Der Thulit ist also nichts Anderes als eine Varietät des Epidots.

XII. *Notizen.*

1) *Fällung des schwefelsauren Baryts.* — Es ist bekannt, dafs, wenn man Schwefelsäure, mittelst Barytsalze bestimmt, man den schwefelsauren Baryt oft in ei-

1) Jahresbericht, No. 12 S. 217.

2) *Phil. Magaz.* 1831, *Vol. X* p. 109.

nem Zustand erhält, in welchem er sich schwer von der Flüssigkeit trennen läßt, und beständig als eine milchichte Flüssigkeit durch das Filter geht. Nach vielen fruchtlosen Versuchen dieses zu verhindern, habe ich folgendes Verfahren als sehr practisch gefunden. Man lasse den schwefelsauren Baryt sich völlig absetzen, sollten auch mehrere Tage darüber vergehen, nehme alsdann mit einer Pipette das Klare über dem Niederschlage ab und setze diesem concentrirten Alkohol hinzu, worauf man das Ganze auf ein mit verdünntem Alkohol benetztes Filter bringt, um den Niederschlag später mit Wasser vollständig auszuwaschen. (Vom Dr. Graeger in Mühlhausen.)

2) *Periodischer Wassererguß aus einem Schacht.*

— Wir haben, schreibt Hr. Palu, Director der Gruben von Pontgibaud, an Hrn. Dumas, wie Sie wissen, auf der Grube von Pranal einen großen Förderschacht von 90 Meter Tiefe. Da indess die Gewässer reichlicher herbeiströmten als unsere schwache Maschine gewältigen konnte, so haben wir, bis zur Anschaffung neuer Maschinen, unsere Arbeiten unterbrechen müssen. Diese Unterbrechung hat den Wässern erlaubt den Schacht bis zu seinem Mundloch zu füllen, und zu einer periodischen Erscheinung Anlaß zu geben, mit der ich Sie nun unterhalten will.

Alle Monat ungefähr sieht man das Wasser im Schacht in ein leichtes Zittern gerathen, welches damit endigt, daß nach Verlauf einiger Stunden eine sehr heftige und geräuschvolle Aufregung der ganzen Masse erfolgt. Es beginnt Kohlensäure in sehr großer Menge zu entweichen, und dann erfolgt ein bedeutender Erguß von Wasser, der nicht eher aufhört als bis der Schacht bis zu einer Tiefe von etwa 10 bis 15 Metern geleert ist. Der Schacht mißt im Durchschnitt 3,66 Meter auf 2,33 Meter. Ein merkwürdiger Umstand ist, daß das Wasser von dem ersten Aufstoß an seinen Ausfluß nicht durch

das Mundloch des Schachtes nimmt, sondern aus dem 0,33 weiten und bis zum Boden des Schachtes hin abgehenden Rohre unseres Ventilators.

Das Knie, welches dieses Rohr mit dem Ventilator verbindet, ist zerbrochen worden, und durch diesen Ausweg bildet das Wasser einen Strahl von nicht weniger als 35 bis 40 Fufs Höhe. Das Phänomen dauert 15 bis 20 Minuten mit wiederholten Intermittenzen von einigen Secunden. Die Bohlen, die einen Theil des Schachts bedecken, werden heftig erschüttert; dann kommt alles wieder zur Ruhe, um im folgenden Monat abermals zu beginnen. (*Compt. rend. T. IX p. 120*) ¹).

3) *Periodische Salzquelle.* — Nach Hrn. Rivière befindet sich in der Vendée, zu *Givre*, Canton *Moutiers-les-Maux-Faits*, auf einer Wiese eine salzige Quelle, die, obwohl *vier Lieues vom Meere entfernt*, doch an den Bewegungen desselben Theil nimmt. Während der Fluth fließt sie reichlich, zur Ebbezeit versiegt sie gänzlich. (*Compt. rend. T. IX p. 553.*)

1) Hr. Dutrochet bemerkt hiezu in einer späteren No. der *Compt. rend.*, er habe schon bei seinen Beobachtungen über die *Fontaine ronde* (Ann. Bd. XV S. 533) gezeigt, daß die Intermittenz der Quellen von Gasausbrüchen veranlaßt werde (wie das z. B. auch bei der Kissinger Quelle (Ann. Bd. XXXX S. 494) der Fall ist). Indes ist doch damit nicht erwiesen, daß alle intermittirende Quellen auf diese Weise entstehen. Die, bei denen keine Gasentwicklung stattfindet, lassen sich doch wohl nicht füglich anders als durch Heberwirkung erklären.

I. *Von einigen neuen Eigenschaften des elektrischen Lichts in Bezug auf Phosphorescenz-Erregung; von Hrn. Becquerel.*

(Freier Auszug aus den *Compt. rend. T. VIII p. 216.*)

Bekanntlich besteht das Sonnenspectrum aus wärmenden und chemisch wirkenden Theilen, und die stärkste Wärme findet sich in dem Roth oder dessen Nachbarschaft, während die übrigen Farben bis zum Violett zunehmend geringere Temperaturen besitzen; auch weiß man, daß dieselbe Wärmevertheilung in den, mittelst gefärbter Substanzen erhaltenen Farbenstrahlen wiederkehrt.

Ueberdies hat Seebeck erkannt, daß das Maximum der Temperatur des Sonnenspectrums seinen Ort ändert mit der chemischen Natur des Prisma. So lag dieß Maximum bei einem Prisma aus Kronglas im Orange, bei einem aus Schwefelsäure im Gelben, und bei verschiedenen aus Flintglas im dunklen Raum dicht beim letzten Roth des Spectrums.

Noch mehr hat Melloni gethan. Er hat gezeigt, daß in dem Spectrum eines Steinsalz-Prisma das Wärme-Maximum weit jenseits des Roths liegt, daß dieses Maximum vom Violett zum Roth wandert, wenn in dem Maasse ein mehr brechendes oder mehr diathermanes Prisma angewandt wird. Denselben Physiker ist es gelungen, einem Bündel weißen Lichts seine wärmenden Eigenschaften zu nehmen, und zu zeigen, daß die Fähigkeit der Körper, strahlende Wärme durchzulassen, in keiner Beziehung steht zum Grade ihrer Durchsichtigkeit, indem der so dunkel rothbraune Chlorschwefel mehr Wärmestrahlen durchläßt als weit hellere Körper, wie Nufs- und

Olivenöl. Starre, sehr diaphane Körper, wie Gyps, Citronensäure u. s. w., lassen weniger Wärme durch als andere, farbige oder durchscheinende Körper, wie Agat, Turmalin, Rauchtopas u. s. w. Daraus folgt dann, daß, in diesen Fällen, die Durchgänglichkeit der Wärmestrahlen sich umgekehrt verhält wie die der Lichtstrahlen. Was die violetten Strahlen des Spectrums betrifft, so besitzen sie die chemischen Eigenschaften im hohen Grade, die daran liegenden im geringeren, und den orangefarbenen und rothen scheinen sie gänzlich zu fehlen.

Nach diesen Thatsachen war es wichtig zu erfahren, ob das Licht, welches gewisse Körper phosphorescirend macht, ähnliche Eigenschaften besitze, d. h. diese Fähigkeit beim Durchgang durch verschiedene Substanzen theilweise verliere, ohne seine Leuchtkraft einzubüßen.

Mit der durch das Licht hervorgerufenen Phosphorescenz haben sich viele Physiker beschäftigt, besonders Placidus Heinrich, der darüber ein großes Werk veröffentlicht hat. Folgendes sind die Hauptthatsachen darin:

Das von Mineralien und überhaupt von Naturproducten ausgesandte Licht ist weiß, man mag sie nun dem Sonnenlicht oder dem Tageslicht, frei oder nach dem Durchgang durch farbige Gläser, oder auch den Farben des Spectrums aussetzen. Ausnahme machte indess ein Diamant, welcher im blauen Lichte eine dauerhafte Phosphorescenz erlangte, im rothen aber ganz dunkel blieb. Politur schadet der Phosphorescenz auffallend. Marmor wird auf einer frischen Bruchfläche weit leuchtender als auf polirten Stellen. Daraus muß man schließen, daß die Radiation, welche dieses Phänomen erzeugt, beim Auffallen auf eine polirte Fläche zerstört oder reflectirt wird.

Weißer Marmor, Flußspath u. s. w. sind, wenn sie phosphoresciren, gleichsam durchsichtig. Die Radiation muß also in das Innere eindringen, wovon man sich

übrigens überzeugen kann, wenn man die Fläche mit einem scharfen Instrument furcht.

Was die Wirkungen des elektrischen Lichtes betrifft, so ist Alles was er darüber sagt Folgendes:

Wenn man einen elektrischen Funken über die Oberfläche eines nichtleitenden Körpers gehen läßt, so wird seine Bahn durch einen hellen Lichtstreifen bezeichnet, der lange im Dunkeln sichtbar ist. Diese Phosphoreszenz ist der vom Sonnen- oder Tageslicht bewirkten ganz analog, bis auf folgende Eigenthümlichkeiten.

Die Intensität der Phosphoreszenz wächst mit der Kraft der Entladung; allein man erreicht bald einen Grad, den man, ohne Gefahr, die Substanz zu verändern, nicht überschreiten kann. *Schaltet man zwischen den Körper und den elektrischen Funken ein Glas ein, und läßt die Entladung über die Oberfläche dieses letzteren hinweggehen, so ist die Phosphoreszenz schwächer.*

Beim Auftreten der Phosphoreszenz zeigt sich ein Geruch, ähnlich dem, der durch eine fortgesetzte Elektrisirung erzeugt wird. Das Licht einer Volta'schen Säule aus 400 Platten von Thaler-Größe ist ohne Wirkung.

Dies sind die Hauptthatsachen, welche sich in Bezug auf die Hervorrufung von Phosphoreszenz durch Wirkung des Lichts in dem Werke von P. Heinrich finden.

Uebrigens weiß man seit langer Zeit, daß elektrische Entladungen die Eigenschaft besitzen, durch Temperatur-Erhöhung diejenigen Körper phosphorescirend zu machen, welche durch Wirkung einer zu großen Hitze ihre Phosphoreszenz verloren haben, eine Eigenschaft, welche das Sonnenlicht wenigstens nicht in so merkbarem Grade besitzt. Chlorophan z. B., der zu phosphoresciren aufgehört, weil man ihn zu stark erhitzte, phosphorescirt wieder beim Erwärmen, wenn man zuvor die Entladung einer einzigen Leidner Flasche auf ihn wirken läßt, was auf Bestrahlung mit Sonnenlicht nicht erfolgt. Verschiedene Flußspathe, so wie phosphorsaurer

Kalk, verhalten sich ähnlich. Körper endlich, wie farblose Flußspathe, welche im natürlichen Zustande nicht phosphoresciren, thun es beim Erwärmen, wenn man sie zuvor elektrischen Entladungen aussetzt. Ueberdies hat man beobachtet, daß wenn man Austerschalen hermetisch in kleine Röhren einschließt, letztere wiederum in weitere Röhren steckt, und nun über die Oberfläche dieser viele elektrische Schläge hinwegleitet, die Austerschalen bloß beim Erwärmen phosphorescirend werden.

Ich werde nun einige neue Eigenschaften des elektrischen Lichts in Bezug auf Phosphorenz kennen lehren.

Zuvörderst werde ich zeigen, daß das elektrische Licht die Phosphorescenz nicht in Folge eines Stoßes oder elektrischer Einwirkungen hervorruft, wie man es ehemals glaubte ¹⁾, sondern vermöge der eigenthümlichen Fähigkeiten seiner Radiation. Zu dem Ende stelle man auf den allgemeinen Auslader (*excitateur universel*) ein Porcellanschälchen mit frisch geglühnten Austerschalen, und lasse in der Entfernung von 2 Centimetern die Entladung von 18 Flaschen überschlagen. Die Austerschalen werden sogleich leuchtend, und bleiben es mehr oder weniger lang, je nach dem Grade ihrer Erregbarkeit.

Setzt man die Austerschalen folgwiese in Entfernungen von: 1, 5, 20, 30 Decimet. dem elektrischen Funken aus, so zeigt sich die Phosphorescenz immer noch, aber mit zunehmender Entfernung schwächer. Sie zeigt sich noch in einem Abstand, wo die gewöhnlichen elektrischen Erscheinungen schon lange nicht mehr wahrnehmbar sind. Grüne Flußspathe verhalten sich eben so. Noch mehr: wenn man Austerschalen, die wenig erregbar sind, aus der Entfernung von mehreren Decimetern dem elektrischen Lichte aussetzt, so ist, bei der ersten Entladung, die Phosphorescenz gewöhnlich schwach; bei

1) Daß das Licht des elektrischen Funkens bloß als Licht die Phosphorenz hervorruft, ist indeß doch schon eine ziemlich alte Ansicht.

der zweiten ist sie schon deutlicher und nach fortgesetzten Entladungen erlangt sie eine bedeutende Stärke. Man sieht daraus, daß das elektrische Licht in die Ferne wirkt, und die Theilchen der Austerschalen immer mehr zum Phosphoresciren geneigter macht. Wir dürfen auch nicht unterlassen zu bemerken, daß der Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher (vermuthlich bei Anwendung von mit Schwefel geglühten Austerschalen) aus der Reaction des Schwefelcalciums auf das in der Luft enthaltene Wasser entspringt, mit Vermehrung der Entladungen deutlicher hervortreten scheint, was glauben läßt, daß in dem Maasse als die Leuchtfähigkeit sich in der Entfernung mehr entwickelt, auch die Neigung zur Zersetzung wächst.

Diese ersten Beobachtungen, und besonders der zuvor erwähnte Versuch, aus dem man keine Folgerung gezogen hat, der nämlich, daß Austerschalen, die, in Glasröhren eingeschlossen, elektrischen Entladungen ausgesetzt wurden, nur beim Erwärmen leuchtend werden, brachten mich auf die Idee zu versuchen, ob elektrisches Licht seine Eigenschaft, aus der Ferne viele Körper phosphorescirend zu machen, beim Durchgang durch verschiedene Substanzen verlieren oder behalten würde. Die als Schirme angewandten Substanzen waren: weißes Glas, durch Kupferoxydul gefärbtes rothes Glas, violettes Glas, Gläser von verschiedener Farbe, sogenanntes Glaspapier (dünne Tafeln von Gallerte). Zwar wußte ich wohl, daß, außer dem rothen Glase, die übrigen Gläser keine einfachen Strahlen durchlassen; allein dennoch glaubte ich, daß dieselben mir hinreichend deutliche Unterschiede in der zu untersuchenden Wirkung des elektrischen Lichtes darbieten würden.

Das mit frisch geglühten Austerschalen gefüllte Schälchen war beständig 2 Centimeter entfernt von den Kugeln des Ausladers, zwischen denen die Entladung der Batterie von 18 Flaschen überschlug. Der Versuch

geschah in einem dunkeln Zimmer, wo ich, um die Augen für schwache Schimmer empfindlich zu machen, eine Viertelstunde blieb, und bis nach der Entladung geschlossen hielt, um sie nicht durch den Eindruck des elektrischen Lichtes zu reizen. Die Austerschalen erschienen stark leuchtend; 10 Minuten hernach wurde der Versuch wieder aufgenommen und dabei eine 3 Millim. dicke Glasplatte auf das Schälchen gelegt. Die Entladung bewirkte noch Phosphoreszenz, doch in einem unendlich geringeren Grade als vor der Dazwischensetzung der Glasplatte. Als die Dicke der Platte bis auf 8 Millim. vergrößert wurde, war die Phosphoreszenz noch schwächer, obgleich die Platte sehr durchsichtig war. Wiederholt bei 1 und selbst 2 Decimeter Entfernung gab der Versuch ähnliche Wirkungen; nur war die Phosphoreszenz schwächer. Eine Glasplatte von 1 Millim., so wie ein Stück Glaspapier von wenigstens 0,2 Millim. Dicke gab gleichfalls nur eine schwache Phosphoreszenz.

Sehr durchsichtige Körper also, die den größten Theil der Lichtstrahlen durchlassen, rauben denselben doch in bedeutendem Grade die Fähigkeit der Phosphoreszenz-Erregung.

Dies bestätigt auch ein Versuch, bei dem frisch geblühte Austerschalen dem Licht des in einer Flasche voll Sauerstoffgas brennenden Phosphors ausgesetzt wurden. Trotz der großen Intensität des Lichts war die erregte Phosphoreszenz sehr schwach.

Ein rothes Glas von 2 Millim. Dicke, nahm dem Lichte alles Phosphorenz-Vermögen, während ein violettes Glas von gleicher Dicke sich fast wie das farblose verhielt; doch schien mir bei mehreren Versuchen der Effect ausgezeichnet¹⁾. Blaues Glas wirkte schwächer als violettes. Gelbgrünes Glas nahm dem Licht das Phosphorenz-Vermögen ganz und gar.

1) Vergl. Annalen, Bd. XXXXVI S. 614.

II. Ueber die Natur der vom elektrischen Funken ausgehenden und in der Ferne Phosphoreszenz erregenden Strahlung;

von HH. Biot und Becquerel.

(Auszug aus den *Compt. rend. T. VIII p. 223.*)

Nach der Lesung des vorstehenden Aufsatzes äußerte Hr. Biot gegen mich (sagt Hr. Becquerel) das Bedenken, es möge wohl die in demselben beschriebene Wirkung nicht herrühren von dem Theil der elektrischen Strahlung, der auf die Netzhaut des Menschen die Lichtempfindung hervorbringt, sondern von einem davon verschiedenen Theil, eben so wie die Wärmestrahlung, die von glühenden Körpern gleichzeitig mit Licht ausgesandt wird, sich von dieser unterscheidet, wenn sie, wie bei Hrn. Melloni's Versuchen, von der mit Kienrufs überzogenen thermo-elektrischen Säule absorbirt wird. Er setzte hinzu, meine mit Schirmen von verschiedener Natur gemachten Versuche schienen ihm einen solchen Unterschied anzudeuten, und er schlug mir vor, gemeinschaftlich mit ihm Versuche hierüber anzustellen, worin ich denn auch einwilligte.

Zunächst fanden wir die Resultate bestätigt, die ich über den directen Einfluß des von weitem durch Luft wirkenden elektrischen Lichts erhalten hatte. Auster-schalen wurden geglüht, darauf einige Zeit dem (damals sehr schwachen) Sonnenlicht ausgesetzt und dann in's Dunkle gebracht. Sie zeigten eine merkliche Phosphoreszenz, die aber bald erlöschte. Als sie ganz verschwunden war, breitete man die Substanz auf mehrere Porcellanschälchen aus, und stellte diese 2 bis 135 Centim. weit von zwei kleinen kupfernen Kugeln, zwischen denen man den Funken einer immer bis zu demselben Grad

eines Kugel-Elektrometers geladenen Batterie überschlagen liefs. Sogleich nach der ersten Entladung kam die Phosphorescenz wieder zum Vorschein, aber sie war schwach und kaum verweilend. Bei der zweiten war sie lebhafter und dauernder, und so nahm sie, in allen Schälchen, allmählig zu bis zur fünften Entladung, wie ich schon früher bemerkt hatte. Das phosphorische Licht zeigte hauptsächlich rothe, gelbe und grüne Farben. Weiter trieben wir die Probe nicht.

Nachdem wir so die Empfänglichkeit der geglühten Masse für den directen Einfluß bestätigt hatten, machten wir einen zusammengesetzten Schirm, bestehend aus einer Glasplatte und einer Bergkrystallplatte, beide von gleicher Klarheit, und am Rande so zusammengekittet, daß ihre Oberflächen in Einer Ebene lagen. Die Dicke des Glases betrug 3,65 Millim., welche beim damaligen Grade von Empfindlichkeit der Substanz, diese (Empfindlichkeit) nach meinen früheren Versuchen fast vollständig bewahren mußte. Die Dicke der Bergkrystallplatte betrug fast das Doppelte, nämlich 5,953 Millim. Es war die Platte, die in Hrn. Biot's Bericht über Melloni's Arbeit ¹⁾ mit *i* bezeichnet wurde. Ungeachtet der Bergkrystall dicker war als das Glas, mußte er doch, wegen seiner gröfseren Diathermansie, einen stärkeren und anders beschaffenen Antheil von der gesammten einfallenden Strahlung durchlassen als dieses, ohne für das Auge einen merklichen Unterschied in der Durchsichtigkeit darzubieten.

Der zusammengesetzte Schirm wurde auf die Schälchen gelegt, so, daß die Scheidelinie seiner beiden Theile der Mitte des Zwischenraums der kupfernen Kugeln entsprach, zwischen denen der Funke überschlagen sollte. So wie dieser überschlug, erschien auch sogleich die Phosphorescenz, lebhaft und stark unter der Krystallplatte, unmerklich oder gar nicht aber unter der Glas-

1) S. Annal. Bd. XXXIX S. 264.

platte. Die Projection dieser letzteren unterschied sich durch Schwarz neben der anderen, wie wenn man die Gränze mit einem Lineal gezogen hätte. Bald darauf nahm aber die Phosphorescenz ab, und nach wenigen Augenblicken war alles wieder dunkel.

Nun drehte man die Schirme, so daß die Stellen, auf welche sich beide Theile projiciren mußten, vertauscht waren. Bei Wiederholung des Versuchs war der Erfolg der nämliche. Nach der Entladung war die Substanz unter dem Glase dunkel, unter dem Bergkrystall phosphorescirend. Späterhin bemerkte man, daß die Phosphorescenz dieser letzteren Portion, ehe sie erlöschte, sich allmählig auf die andere verpflanzte.

Nun machte man einen neuen gemischten Schirm, indem man eine Glasplatte von 3,55 Millim. Dicke an eine klare Gypsplatte von 7,60 Millim. Dicke kittete. Die letzte Substanz ward wegen ihrer, dem Alaun anao-gen Diathermansie gewählt. Uebrigens stand sie an Durchsichtigkeit dem Glase nicht nach. Ungeachtet seines blättrigen Gefüges und seiner gröfseren Dicke, zeigte sich der Gyps überlegen nicht blofs dem Glase, sondern auch dem Bergkrystall. Er zeichnete sich mit allen Krümmungen seines Umrisses ab. Unter dem Glase war dagegen Alles dunkel, vielleicht jedoch blofs im Gegensatz zu jenem. Bei Wiederholung des Versuchs mit umgedrehtem Schirm war das Resultat dasselbe.

Nun wurde dieselbe Glasplatte an eine senkrecht gegen die Axe geschnittene Bergkrystallplatte von 41,20 Millim. Dicke gekittet. Gewifs war letztere wegen ihrer grofsen Dicke etwas weniger durchsichtig als das Glas; allein der Erfolg war ähnlich. Nur unter dem Bergkrystall erschien die Phosphorescenz. Eben so verhielt es sich bei einem zweiten Versuch mit umgedrehten Platten.

Uebrigens konnte, nach den Resultaten mit der sechs Millimeter dicken Platte, dieser letzte Versuch keinen Zweifel übrig lassen. Denn aus Hrn. Melloni's Ver-

suchen sieht man, daß eine Strahlung, die eine sechs Millimeter dicke, senkrecht gegen die Axe geschnittene Bergkrystallplatte durchlaufen hat, schon so gereinigt für diese Substanz ist, daß sie in derselben bis zu einer Tiefe von 86 Millim. eindringen kann, ohne eine andere als äußerst geringe Absorption zu erleiden. Uebrigens kann diese Art von Analogie höchstens auf eine gleiche Art von Schirm und auf eine gleich strahlende Quelle angewandt werden. Denn bei den Versuchen des Hrn. Melloni zeigt die mit Kienrufs überzogene Säule nur das Daseyn derjenigen Antheile der Strahlung an, die auf sie einen Wärmeindruck hervorbringen. Und wenn es nicht-wärmende, aber mit andern Eigenschaften begabte Strahlen gäbe, so könnte es geschehen, daß sie ohne Wirkung auf dieselbe wären, und also nicht von ihr angezeigt würden.

Um zu sehen, ob die phosphorogenische Strahlung sich bloß in gerader Linie durch die Luft fortpflanze, bedeckten wir das Schälchen, welches die leuchtfähige Substanz enthielt, mit einem undurchsichtigen Papier, worin ein rundes Loch von etwa einem Millimeter Durchmesser gemacht worden, und brachten dieses über die Mitte der Substanz. Bei schneller Fortnahme des Papiers nach der Entladung zeigte sich auf dieser Mitte ein ganz kleiner leuchtender Kreis von sehr lebhaftem Glanz, während das Uebrige dunkel geblieben war. Allein nach und nach belebte sich auch dieser Rest, und die Phosphorescenz verbreitete sich endlich über die ganze Oberfläche der Substanz; darauf wurde sie schwächer, bis sie nach einigen Augenblicken erlosch.

Glaspapier liefs die Wirkung ebenfalls durch, aber schwach. Nach Hrn. Melloni's Versuchen ist die Galle, aus welcher dies Papier besteht, eine der wenigst diathermanen Substanzen; allein wie jede andere wird sie es mehr, so wie man sie dünner nimmt.

Defungeachtet schien uns die Wirkung stärker als

wir es nach meinen ersten Versuchen erwartet hatten. Unser Erstaunen wuchs, als wir sahen, daß dieselbe Glasplatte von 3,55 Millim. Dicke, die vorhin untersucht worden, jetzt wirksam war, und daß sogar eine andere Glasplatte von 12 Millim. Dicke ebenfalls merkbare Wirkungen gab ¹⁾). Wir begriffen jetzt, daß die in dem Schälchen enthaltene Substanz durch die wiederholten Erregungen empfänglicher geworden war. Wir fingen demnach unsere Versuche mit den früher angewandten gemischten Platten wieder an. In diesem neuen Zustand der Substanz war die Phosphoreszenz der Glasplatte sehr sichtbar; allein sie zeigte sich auch unter dem Bergkrystall und unter dem Gyps so lebhaft, daß der Schimmer unter deren ganzer Projection vollständig weiß erschien, und die Umrisse durch den Ueberschuß des Lichts vollkommen abgegränzt waren. Beide Krystallplatten zeigten demnach noch ihre frühere Ueberlegenheit, und folglich machten die neuen Versuche die früheren nur noch gewisser, indem sie zeigten, daß wenn die Phosphoreszenz nicht unter der Glasplatte erschien, dies nur von der geringen Empfindlichkeit der Substanz und nicht davon herrührte, daß ihr diese Radiation nicht zukam.

Wir untersuchten ferner den *Rauchtopas* auf seine Durchsichtigkeit für phosphorogenische Strahlung, und zwar aus folgendem Grunde.

Hr. Melloni hat gezeigt, daß die Wärmestrahlungen der Locatelli'schen Lampe, des glühenden Platins und des bis 400° erhitzten Kupfers fast eben so gut und reichlich durch Rauchtopas, als durch klaren, senkrecht

- 1) Die Anwendung dieser neuen Glasplatte, die noch nicht dem elektrischen Lichte ausgesetzt gewesen, hatte bloß den Zweck zu zeigen, daß die zuletzt beobachtete Zunahme der Wirkung von einer erhöhten Empfindlichkeit der phosphorescirenden Substanz herrührte, und nicht von einer leichteren Durchgänglichkeit, die das zuvor angewandte Glas etwa durch die wiederholten Durchgänge des Lichts erlangt haben konnte.

gegen seine Axe geschnittenen Bergkrystall gehen, ungeachtet beide Varietäten für das Auge eine so große Verschiedenheit in der Durchsichtigkeit darbieten. Diese Fast-Gleichheit des Wärmeeinflusses ist in dem Bericht an die Academie (Ann. Bd. XXXIX S. 265) durch Rechnung bis zu 86 Millim. bestätigt. Wir wollten wissen, ob diese Gleichheit auch für die phosphorogenische Strahlung vorhanden sey.

Zunächst versuchten wir eine senkrecht gegen die Axe geschnittene Platte von 21,75 Millim. Dicke. Ihre innere Structur zeigte sich, durch Polarisation untersucht, sehr regelmässig. Allein, obgleich sehr klar, schwächte sie die leuchtende Radiation bedeutend, und der Himmel, durch sie beobachtet, schien unzweideutig viel dunkler als durch eine Glasplatte von 3,55 Millim. Wir kitteten sie nun an eine ähnliche Platte, um einen gemischten Schirm zu bilden, und legten diesen, wie vorhin, auf ein Schälchen mit frisch geglühten Austerschalen, von deren Empfindlichkeit für die directe elektrische Strahlung wir uns so eben überzeugt hatten. Bei dem ersten Versuch betrug der Abstand der Mitte des elektrischen Funkens von der Oberfläche der Substanz 12 Centimeter. Die ganze Portion dieser Oberfläche unter dem Krystall war, entsprechend seinem Umriss, in Gestalt eines Sechsseits erleuchtet. Die Portion unter dem Glase dagegen war dunkel geblieben.

Nun wurden die Austerschalen dem Funken bis auf 7 Centimeter genähert. Bei Wiederholung des Versuchs waren jetzt die Wirkungen ähnlich, doch ausgezeichnet unter dem Krystall. Unter dem Glase aber waren sie Null. Ohne Zweifel würden sie sichtbar geworden seyn, wenn die Austerschalen erregbarer gewesen oder stärker erregt worden wären. Allein es hatte Vorzug, daß sie es nicht waren, damit die Ungleichheit des Eindrucks durch die beiden Theile des Schirms deutlicher wurde.

Wir haben den Versuch noch mit einer andern Platte

von klarem Rauchtöpas wiederholt, die aber 90 Millim. Dicke hatte. Sie war schief gegen die Axe geschnitten, wahrscheinlich ganz ohne Absicht aus einem größeren Stück, zum Behufe eines Schmucks. Die Wirkungen mit dieser Platte waren merkbar, doch schwach, weit schwächer als sie ohne Zweifel gewesen seyn würden, wenn die Platte senkrecht gegen die Axe geschnitten worden.

Bei noch einer andern Platte von 29 Millim. Dicke, die quorüber einen grossen Riss hatte, und bei welcher die Richtung der Axe nicht bestimmt wurde, war keine Spur von Wirkung da.

Indefs zeigen die Resultate mit der ersten, senkrecht gegen die Axe geschnittenen und 21^{mm},75 dicken Rauchtöpasplatte, im Vergleich zu denen mit der weit klaren Glasplatte von 3^{mm},55 Dicke genugsam, daß derjenige Antheil der elektrischen Strahlung, welcher Phosphorescenz erregt, physisch verschieden ist von dem, welcher das Sehen auf der Netzhaut des Menschen hervorruft. Die Versuche, welche mit durchsichtigen Schirmen bei verschiedenen Graden von Empfindlichkeit der geglühten Substanz angestellt wurden, zeigen auch, daß ein und derselbe Antheil der gesammten Strahlung eine Phosphorescenz hervorzurufen vermag oder nicht, je nach der größeren oder geringeren Erregbarkeit der sie auffangenden Substanz. Endlich zeigen Hrn. Melloni's Versuche über die von verschiedenartigen glühenden Körpern ausgehenden Strahlung, daß der die Wärmewirkung erzeugende Antheil dieser Strahlung ebenfalls verschieden ist von dem, welcher auf der Netzhaut des Menschen das Sehen bedingt. Hienach ist die Ansicht natürlich, daß diese schon beobachteten Antheile der Strahlungen oder vielleicht andere, sie begleitende noch sonstige specifisch verschiedene Eigenschaften besitzen können, Eigenschaften, die sich kund geben würden, wenn man sie auf Substanzen, die für diese speciellen Wirkungen empfänglich wären, einwirken liesse.

Im Laufe der vorstehenden Versuche wandten wir auch als Schirm eine Wasserschicht an, die in einem durch klare, senkrecht gegen die Axe geschnittene Bergkrystallplatten geschlossenen Ring von mattem Glase enthalten war. Die Dicke der Wasserschicht zwischen diesen Platten betrug 3[—]5. Eine kreisrunde Blending von opakem Papier, auf die obere Platte gelegt, liefs blofs den mittleren Theil des Ringes frei, und gab die Sicherheit, dafs die Strahlung durch die Flüssigkeit ging. Die Strahlung des elektrischen Funkens ging durch das Wasser und erregte Phosphorescenz; allein wir haben das Verhältnifs dieser zu andern Schirmen von gleicher Dicke nicht bestimmt.

Um die eben beschriebenen Erscheinungen wahrzunehmen, mufs der Beobachter in voller Dunkelheit seyn, und wenigstens eine Viertelstunde darin verweilen, ehe er die Versuche beginnt. Die kleinen Endkugeln der Conductoren, zwischen denen der Funke überspringt, müssen sich in derselben Dunkelheit vor ihm befinden, und Schälchen und Schirme so aufgestellt seyn, dafs nicht das geringste Licht hinzukann. Nach dieser Vorrichtung lege der Beobachter mittelst einer isolirenden Handhabe den gemischten Schirm auf das Schälchen, schliesse die Augen während der Entladung der Batterie, und halte noch die andere Hand vor die Augen, um diese so viel wie möglich gegen das lebhaftes Licht der Entladung zu schützen. So wie er die Explosion gehört, öffne er die Augen und ziehe rasch den Schirm fort; dann hat er Mufse den phosphorischen Schimmer aufmerksam zu betrachten.

III. *Neue Verfahrensarten zur Untersuchung der Sonnenstrahlung sowohl der unmittelbaren als der zerstreuten; von Hrn. Biot.*

(Freier Auszug aus den *Compt. rend. T. VIII p. 259.*)

Die Eigenschaften der Sonnenstrahlen sind seither vorzugsweise rücksichtlich und vermittelt der von ihnen auf der Netzhaut des Menschen hervorgerufenen Lichtempfindung untersucht worden; dagegen hat man sich weniger mit den übrigen Wirkungen derselben, den thermischen und chemischen, befaßt, weil man sie nicht geradezu mit dem Auge untersuchen kann, sondern dazu noch anderweitiger, sehr empfindlicher physikalischer Apparate bedarf, z. B. zum Studium der wärmenden Strahlen, der thermo-elektrischen Säule. Die vorliegende Arbeit beabsichtigt zu zeigen, daß Hrn. Daguerre's empfindliches Papier und die Erscheinungen der Phosphorescenz, Mittel darbieten, um Eigenthümlichkeiten der Sonnenstrahlen zu untersuchen, die von der thermo-elektrischen Säule nicht angegeben werden.

Die ersten Versuche wurden mit Hrn. Daguerre's empfindlichem Papiere angestellt ¹⁾. Die Empfindlichkeit dieses Papiers für gewöhnliches Tageslicht ist bekannt. Es sollte nun zuvörderst untersucht werden, ob diese Empfindlichkeit sich ändere, wenn man das Licht zuvor durch verschiedene Körper gehen läßt.

Zu dem Ende wurde folgendermaßen verfahren. Ein Brett (*support plan*) wurde mit mehreren gleich großen Löchern versehen, und auf diese die durchsichtigen Schirme befestigt, deren Wirkungen mit einander verglichen werden sollten. Dann wurden Stücke des gehörig zubereiteten und bis dahin sorgfältig vor Tageslicht geschützten

¹⁾ Annal. Bd. XXXXVIII S. 217.

Papiers in einem dunkeln Zimmer beim Scheine einer Kerze (die nicht auf das Papier wirkt) auf ein zweites, aber nicht durchlöcheres Brett gelegt, und dieses mit dem ersteren bedeckt. Die Papierstücke befanden sich demnach auf dem Boden von Oeffnungen, wo sie einzeln blofs die von jedem Schirm durchgelassenen Strahlen empfangen konnten. Die Tiefe der Löcher betrug 13 Millim., ihr Durchmesser 3 Millim. Jedes Papierstück erhielt also ein Gesichtsfeld von hinlänglicher Winkelweite, sobald nur die obere Fläche eines jeden Schirms gegen die Dicke desselben grofs genug war, um die äufseren Strahlen noch bei den gröfsten Schiefen durch Refraction bis zu den oberen Rand des Loches gelangen zu lassen, was bei den Versuchen, deren Resultate sogleich angegeben werden sollen, immer der Fall war. Das Ganze wurde dann mit Pappe bedeckt, in gewöhnliches Tageslicht gebracht, die Pappe abgenommen, und nach einer bestimmten Zeit, die bei verschiedenen Versuchen von 0",25 bis 10' ging, wieder aufgelegt. Endlich wurde der Apparat wieder in's dunkle Zimmer gebracht, bei Kerzenlicht die Pappe abgehoben und die Papiere auf ihre Veränderung untersucht.

Bei anderen Versuchen, bei denen nur zwei Schirme in ihren Wirkungen verglichen wurden, befanden sich diese an den Enden zweier Zellen, die durch eine Längen-Scheidewand in einem kurzen Rohre gebildet waren. Diefs Rohr wurde in eine Schachtel gesetzt, auf deren Boden sich das empfindliche Papier befand; dann wurde die Schachtel verschlossen, an's Tageslicht gebracht, geöffnet, nach einer bestimmten Zeit wieder verschlossen und nun bei Kerzenlicht abermals geöffnet u. s. w.

Die Versuche wurden im Februar angestellt, bei bedecktem Himmel und regnigtem Wetter, an dem Fenster eines nach Norden liegenden Zimmers. Unter diesen

Um-

Umständen erlitt das freie Papier schon nach 25 bis 30 Secunden eine merkliche Einwirkung.

Unter allen Schirmen wirkte sogenanntes *Glaspapier* (sehr dünne Tafeln von Gallerte) am meisten schwächend. Nächst dem kam das *blaue* ($2^{\text{mm}},4$ dicke) *Glas* des Hrn. Daguerre ¹⁾; hierauf das *weiße Glas* ($3^{\text{mm}},0$ dick), dann klarer *Bergkrystall*, senkrecht gegen die Axe geschnitten, sowohl bei $7^{\text{mm}},25$ als bei $41^{\text{mm}},25$ Dicke, endlich *Gyps*, in einer $7^{\text{mm}},0$ dicken Platte; die beiden letzten Substanzen ließen also die chemisch wirkenden Strahlen am leichtesten durch. *Steinsalz* dagegen, das die Wärmestralen aller Art fast ungeschwächt durchläßt, gab, in einer 14 Millim. dicken Platte angewandt, eine geringere Wirkung als Bergkrystall und Gyps bei angegebener Dicke; doch meint Hr. Biot könne hieran auch der feuchte Zustand der Atmosphäre Schuld gehabt haben, da dadurch seine Politur gelitten hatte. Eine Rauchtopasplatte von $21^{\text{mm}},75$ Dicke schwächte mehr als eine Tafel Glaspapier, vielleicht aber zum Theil nur wegen ihrer großen Dicke, die das Gesichtsfeld sehr verengte.

Außer der geringeren Wirkung des Steinsalzes, in Vergleich zum Bergkrystall und Gyps, ist besonders die des blauen Glases gegen das weiße ein bemerkenswerther Umstand. — Uebrigens können diese Resultate nur als erste Annäherungen betrachtet werden. Volle Gewissheit bekommt man erst, wenn man dieselben Versuche mit einem Apparat wiederholt, wo die Amplituden des scheinbaren Feldes gleich sind, und die Beobachtungen im dunkeln Zimmer angestellt werden. Ein solcher Apparat würde z. B. der seyn, wo man die Incidenz fast auf die Senkrechtheit beschränkte und die Amplituden gleich machte. Dann könnte man die Beobachtung im dunkeln Zimmer anstellen und alle Stufen der Veränderungen mit dem Auge verfolgen.

1) S. Annal. Bd. XXXXVIII S. 217.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXXIX.

Der Verfasser versuchte auch, das elektrische Licht auf das Daguerre'sche Papier einwirken zu lassen; allein ohne Erfolg. Eine Reihe von Funken übte keine Wirkung aus, wiewohl dasselbe Papier sich am Tageslicht fast augenblicklich zu färben anfang.

Hierauf stellte der Verfasser eine Reihe von Versuchen über die Wirkung des durch verschiedene Mittel geleiteten Tageslichts an, und zwar in dem dunkeln Zimmer des Collège de Francè, welches mit doppelten Fensterläden und doppelten Thüren versehen ist. Das Verfahren dabei war folgendes. Der Beobachter befand sich mit verschlossenen und überbundenen Augen im Finstern. Ein Gehülfe öffnete die Thüren in entgegengesetzter Richtung ein wenig, und schüttete die mit Schwefel geglühten und gepülverten Austerschalen (die bis dahin in einem Stöpselglase sorgfältig gegen das Licht geschützt worden waren, so daß sie selbst in tiefster Finsterniß keine Spur von Phosphorescenz zeigten) in so viele Porcellanschälchen als man Schirme untersuchen wollte ¹⁾). Die Schälchen wurden in eine Pappschachtel gesetzt, die durch Scheidewände abgetheilt war und einen Klappdeckel besaß. Dann wurden die Thüren verschlossen, und im Dunkeln nachgesehen, ob die Substanz nicht leuchtete. Nachdem man sich hievon überzeugte, wurde auf jede Zelle der Schachtel der zu prüfende Schirm mit etwas Wachs befestigt. Der Beobachter verschloß und verband nun abermals seine Augen, der Gehülfe ging hinaus, öffnete die Schachtel auf eine mit der Secundenuhr abgemessene Zeit im Tageslicht, verschloß sie nun wieder, und stellte sie dem Beobachter zu, der sie nun mit aller Vorsicht, um die Empfindlichkeit seiner Netzhaut zu schützen, untersuchte.

Die ersten Versuche wurden mit drei Schälchen an-

1) Bequemer wäre es wohl, wenn das Einschütten der Austerschalen unter einem rothen Glase geschähe, das zu dem Ende als Fenster in den vorderen Fensterladen eingesetzt seyn könnte. P.

gestellt. Eins war unbedeckt, das zweite bedeckt mit einem 3 Millim. dicken weissen Glase und das dritte mit einer Platte klaren Bergkrystalls von 7^{mm},25 Dicke. Das Wetter war ungemein neblig und feucht, und das Fenster, wo sie dem Tageslicht ausgesetzt wurde, lag gegen Norden.

Eine Aussetzung von 20 und selbst von 10 Secunden war noch zu lang, um die Wirkungen der Schirme hervortreten zu lassen. Bedeckte und unbedeckte Austerschalen leuchteten gleich stark und sehr lebhaft. Die Schälchen wurden daher, bei einem dritten, nur auf 2 Secunden dem Tageslicht ausgesetzt. Jetzt waren Unterschiede deutlich. Die Substanz unter dem Glase leuchtete am schwächsten, stärker die unter dem Bergkrystall, und am stärksten die unbedeckte. Das Erlöschen der Phosphorescenz befolgte dieselbe Ordnung.

Bei anderen Versuchen, bei welchen die Dauer der Aussetzung an das Licht nur auf ein bloßes augenblickliches Oeffnen der Schachtel beschränkt war, zeigte sich, daß Glaspapier mehr schwächte als Bergkrystall, daß das blaue Glas des Hrn. Daguerre ein klein wenig wirksamer als das Glaspapier war, und daß die 21^{mm},75 dicke Bergkrystallplatte noch eine Wirkung durchliefs.

Hr. Biot überzeugte sich ferner von der Richtigkeit der Angabe Dufay's, daß selbst das Mondlicht Phosphorescenz erzeuge.

Endlich beobachtete er, was auch schon Dufay von einigen seiner Präparate angiebt, und andererseits Herr Becquerel jun. beim elektrischen Lichte gesehen hatte, daß gepülverte Austerschalen, mit Wasser übergossen, durch eine nur 2 Secunden dauernde Bestrahlung vom Tageslicht, stark leuchtend werden. Die ganze Masse schien zu phosphoresciren, wahrscheinlich von darin schwebenden Theilchen, besonders das am Boden liegende Pulver. Die Phosphorescenz schien ihm sogar stärker und länger zu verweilen als ohne Anwendung von Wasser.

Die plötzliche Erregung der Phosphorescenz unter einer Substanz, wie Wasser, in der das Licht dem phosphorescirenden Körper mit einer andern Geschwindigkeit zukommt als in Luft ¹), giebt Hrn. Biot noch zu verschiedenen Betrachtungen Anlaß, die wir aber hier, als rein hypothetisch, übergehen zu können glauben.

IV. *Fortsetzung der Versuche über die Natur der Strahlungen, welche Phosphorescenz erregen und gewisse chemische Processe hervorrufen; von Hrn. Biot.*

(Auszug aus den *Compt. rend. T. VIII p. 315.*)

Zunächst suchte der Verfasser zu ermitteln, ob Licht und Wärme gewöhnlichen Ursprungs Strahlen aussenden, die auf das Daguerre'sche Papier einzuwirken vermögen und durch klare Schirme theilweise absorbirt würden. Zu dem Ende lieh er sich von Hrn. Locatelli eine von dessen Lampen mit zwei Döchten (*lampes à deux becs*) und einem pyramidalen Reflector, bei welcher der Luftzug durch die nackte Flamme hingehet, und deren Wirkungen man daher ohne Hülfe eines Glaschirmes untersuchen kann. Ein Viertel-Meter von dieser Lampe stellte er eine Pappschachtel auf, die durch eine Scheidewand in zwei Zellen getheilt war. Auf dem Boden dieser Zellen befand sich Daguerre'sches Pa-

*) Man sieht auch eigentlich nicht ein, was für einen Einfluß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts dabei haben könnte; eher begreift man, im Sinne der Undulationstheorie, daß die Dauer und die Amplitude der Oscillationen des Aethers das Phosphoresciren bedingen, von ihnen die Möglichkeit des Mitschwingens der Theilchen der phosphorescirenden Körpers abhängt.

pier und eine derselben war offen, die andere mit weissem Glase von 3 Millim. Dicke bedeckt. Der Versuch wurde um 8^h 41' Abends begonnen, in einem Zimmer, wo sonst kein Licht vorhanden war. Nach einer halben Stunde war noch keine Verschiedenheit an beiden Papierhälften wahrzunehmen; als aber der Versuch bis 3^h 15' Morgens, also 6^h 34' lang, fortgesetzt worden, fand sich, daß die bedeckte Hälfte eine merkbar schwächere Einwirkung erlitten hatte als die nackte. Irdische Flammen senden also wirklich Strahlen aus, die chemisch wirken und vom Glase theilweis absorbirt werden.

Nun liefs er die Strahlen eines mit heissem Wasser gefüllten Metallgefäßes und eines heissen, nicht leuchtenden Eisens auf Daguerre'sches Papier fallen. Die ersteren übten keine Wirkung aus, die letzteren eine schwache, was auch Hr. Daguerre selbst beobachtet hatte. Letzterer überzeugte sich überdies, auf Hrn. Biot's Ersuchen, daß die Strahlen des heissen, nicht leuchtenden Eisens aus der Entfernung von 33 Centimetern durch weisses Glas oder klaren Bergkrystall hin durchaus keine Einwirkung ausüben.

Anders verhielten sich geglühte Austerschalen. Ein Gefäß mit heissem Wasser stellte aus der Ferne ihre Phosphorescenz nicht wieder her, und bei Berührung erregte es sie nur schwach und vorübergehend. Heissses Eisen erregte sie dagegen lebhaft, sowohl bei Berührung als aus der Ferne durch Strahlung.

In einer grossen Menge geglühter Austerschalen hatte Hr. Becquerel jun. einige Stücke bemerkt und ausgelesen, die, nach Bestrahlung vom Tageslicht, grünlich-gelb leuchteten, und andere, die es mit dunkel gelbrother Farbe thaten. Beide Arten wurden, gesondert, in Porcellanschälchen gethan, und nachdem man sich durch halbstündiges Beobachten im Dunkeln überzeugt hatte, daß sie nicht phosphorescirten, durch die gelbe Flamme von gesalzenem Alkohol beleuchtet, während der Beob-

achter die Augen verbunden hielt; nach Auslöschung der Flamme wurden sie dann untersucht. Bei viermaliger Wiederholung dieser Operation zeigte sich, daß die Stücke immer leuchtender wurden; allein der Schimmer war in allen Schälchen gleich; ein mattes Weiß, vielleicht etwas grünlich.

Nun nahm man die Stücke, welche nach Bestrahlung mit Tageslicht grünlichgelb leuchteten; vertheilte sie in zwei Schälchen und bedeckte das eine mit einem durch Kupferoxydul gefärbten, fast ein homogenes Roth durchlassenden Glase, so wie das andere durch ein schön dunkelviolettes Glas, welches bei prismatischer Analyse, ein wohl begränztes einfach rothes Bild, getrennt durch ein großes Intervall von Blau und sehr ausgedehntem Violett lieferte.

Darauf liefs man beide Schälchen im Schatten gegen Norden 20' von einem fast heiteren Himmel bestrahlen. Es zeigte sich dann, bei Untersuchung im Dunkeln, daß die Stücke, welche unter dem *rothen* Glase gewesen waren, fast nicht leuchteten, die mit dem *violetten* Glase bedeckten dagegen einen weissen, vielleicht etwas grünlichen Schein verbreiteten, der von dem, den ihnen die gelbe Flamme des gesalzenen Alkohols gegeben hatte, nicht mit Sicherheit zu unterscheiden war. Wiederum der directen Bestrahlung durch die Atmosphäre ausgesetzt, zeigten sich diese Stücke etwas leuchtender (*un peu lumineux*) und vielleicht etwas grünlicher. Nach abermaliger Erlöschung wieder derselben Strahlung unter dem rothen Glase eine weit längere Zeit ausgesetzt, erlangten sie einen sehr schwachen Schein von gleichem Ansehen.

Diese Resultate stimmen mit denen von Dessaignes, so wie auch mit denen des Hrn. Daguerre, welcher letztere fand, daß Barytphosphor, unter blauem Glase vom Sonnenlicht bestrahlt, zwar stärker, aber mit keiner anderen Farbe leuchtend wird, als im unbedeckten Zustande.

Hr. Biot experimentirte ferner mit einem blaugrünen oder grünblauen Glase, welches sich eben so widerspänstig in Bezug auf Phosphorescenz und chemische Wirkung verhielt, wie das grüne Glas des Hrn. Melloni in Bezug auf Wärmedurchlaß. Das beste Daguerre'sche Papier bei schönstem Himmel stundenlang unter demselben liegen gelassen, zeigte keine Spur von Veränderung. Geglühte Austerschalen erlitten zwar unter demselben eine Einwirkung, die aber selbst nach einer Stunde nur äußerst schwach war. Dießs Glas, welches sich, sowohl im Ansehen als bei prismatischer Zerlegung, wenig von dem blauen des Hrn. Daguerre unterschied, war also fast eben so unwirksam als das rothe (durch Kupferoxydul gefärbte) Glas, welches auf Daguerre'sches Papier wie auf Barytphosphor durchaus keine Wirkung hat, obwohl es, wie Hr. Melloni gezeigt, die Wärmestrahlen fast eben so gut durchläßt als weißes.

Nächst dem blaugrünen Glase kam ein gelbgrünes (vermuthlich durch Chrom gefärbtes) Glas, und das wirksamste, sowohl auf Daguerre'sches Papier als auf Barytphosphor, war das vorhin erwähnte violettblaue.

Aus Allem diesem geht denn hervor, daß die Wärmestrahlen verschieden sind von denen, welche Phosphorescenz und chemische Processe hervorrufen.

Der Aufsatz, dessen thatsächlicher Inhalt so eben in Kürze mitgetheilt wurde, enthält noch einige geschichtliche Erörterungen, veranlaßt durch die nach Lesung der vorgehenden Abhandlung von Hrn. Arago gemachte Bemerkung, daß die Wirkung der Schirme auf das die Phosphorescenz hervorrufende Licht oder wenigstens die ersten Anzeigen derselben schon von Homberg, Beccaria und Placidus Heinrich beobachtet worden seyen. Hr. Biot entgegnet darauf, daß wenn Homberg und nach ihm Beccaria empfehle, den Bologueser Stein

im Freien und nicht im Zimmer bestrahlen zu lassen, man darum diesen beiden Physikern doch noch nicht die Kenntniß der Wirkung des Glases zuschreiben könne, da sich bei ihnen kein Vergleich zwischen bei *offenen* und *geschlossenen* Fensterladen angestellten Beobachtungen vorfinde, und die stärkere Phosphorescenz des im Freien bestrahlten Leuchtsteins von der größeren Amplitude des einfallenden Lichts abzuleiten sey. Eben so wenig, setzt er hinzu, könne man Hrn. Becquerel die Entdeckung, daß elektrisches Licht von *Ferne* Phosphorescenz erzeuge streitig machen, da Heinrich den Funken über die Oberfläche des Glases hinweggehen ließ, und auch Canton, der in den *Philosoph. Transact.* von 1768 die Beobachtung beschreibt, daß wenn man Holz (in Form eines Halbmondes oder des Saturns mit seinem Ringe) mit einem Brei aus gepulverten Kalkphosphor und Eiweiß bestreiche, dasselbe durch den Funken einer Leidner Flasche leuchtend werde, dabei bemerkt, er habe den Funken dicht neben diesen Gegenständen (*près d'elles*) überschlagen lassen.

Hr. Biot erwähnt auch der Versuche von Beccaria, Wilson, Dessaignes über die Wirkung farbiger Beleuchtungen, die ihn eben zur Anstellung der seinigigen Veranlassung gaben. — Seebeck's Versuche (Göthe's Farbenlehre, Bd. II S. 703), die in einigen Punkten schon dasselbe, und in andern noch weit mehr lehren als die des Hrn. Biot, scheinen diesem, so wie überhaupt den ausländischen Physikern, ganz unbekannt zu seyn!

Unter den gelegentlichen Bemerkungen des Herrn Arago verdienen wohl folgende hervorgehoben zu werden. Um zu entscheiden, sagt er, ob die Phosphorescenz mit dem Act der Reflexion oder dem der Absorption verknüpft sey, brauchte man nur auf eine Platte phosphorescirenden Diamants mit parallelen Flächen einen polarisirten Lichtstrahl einfallen zu lassen, der, was Pola-

risationsebene und Einfallswinkel betrifft, so beschaffen wäre, daß er weder an der Eintritts- noch Austrittsfläche eine Reflexion erlitte. Den Erfolg davon hätte man zu vergleichen mit dem, welchen ein gleich intensiver, entweder neutraler oder gegen den früheren rechtwinklich polarisirter Strahl bei gleichem Einfallswinkel liefern würde.

Er bemerkt ferner, er habe zwar die von ihm vor mehr als 20 Jahren gemachte Beobachtung, daß die Diffractionsstreifen, welche ein und dasselbe Licht auf Chlorsilber hervorbringt, in Luft und unter Wasser gleiche Breite besitzen, nicht weiter fortgesetzt, weil er sie später für kein so entscheidendes Argument zu Gunsten der einen oder andern Lichttheorie gehalten habe als früher, doch aber scheine es ihm in Bezug auf die Ursachen der Phosphorescenz wichtig zu untersuchen, ob zwei Lichtstrahlen unter den Umständen, wo sie ihre Wirkung auf das Auge und auch auf das Chlorsilber verloren haben, noch im Stande seyen, Phosphorescenz zu erregen.

V. *Ueber die Fähigkeit gewisser Flüssigkeiten, die chemischen Wirkungen des zerstreuten Lichts zu verzögern; von Hrn. F. Malaguti.*

(Freier Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys. T. LXII p. 5.*)

Biot's Untersuchungen über die Schwächung der chemischen Wirkung des Tageslichts durch verschiedene starre klare Körper hat dem Verfasser Anlaß gegeben, eine ähnliche Arbeit mit Flüssigkeiten vorzunehmen. Als Reagenz für die Lichtwirkung bedient er sich des Daguerre'schen Papiers ¹⁾, und als Maafsstab für die Veränderungen desselben eines anderen, welches er mit dem

1) Ann. Bd. XXXXVIII S. 217.

Namen *Papier étalon* belegt. Diese letztere ist bestrichen mit einem Gemenge von Bleiweiß, Tusch und Krapplack in verschiedenen Verhältnissen, um alle Farbentöne und Schattenstufen nachzuahmen, welche das Daguerre'sche Chlorsilberpapier im Lichte annimmt, bevor es sich vollständig schwärzt.

Die Bereitung dieses Maafspapiers bewerkstelligt er folgendermaßen. Auf einer Palette hat er gesondert die drei Farbstoffe mit Gummiwasser angerührt, dicht daneben eine kleine Pappschachtel, auf deren Boden ein bis dahin vor das Licht wohl verwahrtes Stück vom chemischem Papier liegt. Er öffnet nun die Schachtel auf einige Minuten und verschließt sie wieder. Das Papier wird dadurch mehr oder weniger gefärbt. Er macht nun mit dem Messer ein Gemenge aus den drei Farbstoffen, welches dem eben gesehenen Farbenton des chemischen Papiers möglichst gleich kommt, und um sich zu überzeugen, ob dieses wirklich erreicht sey, öffnet er die Schachtel wieder auf einen Augenblick und vergleicht beide Farben mit einander. Hat er den Ton getroffen (auf die Intensität sieht er weniger), so setzt er das chemische Papier wieder auf einige Zeit dem Licht aus, macht abermals eine seiner Farbe gleichkommendes Gemenge, und so fort. Auf diese Weise erhält er eine Reihe Farbengemenge, die bloß auf Papier gestrichen zu werden brauchen, um eine entsprechende Reihe von Maafspapieren zu geben.

Nun werden auf ein Brettchen von 20 Centim. Länge und 53 Millim. Breite, dem man in einem eigends dazu eingerichteten Kästchen eine Neigung von 22° (gegen den Horizont?) giebt, zwei parallelogrammatische Stücke eines solchen Maafspapiers von 25 Millim. Breite geklebt (Länge ist nicht angegeben), auf jedes derselben ein etwa 8 Millim. großes (in Seite?) Quadrat vom chemischen Papier mit etwas Wachs befestigt (mittels einer Zange, nicht mittelst der Finger, um Feuchtigkeit abzuhalten)

und dann die sogenannten Schirme darauf gesetzt. Diese Schirme bestehen aus 9 Millim. dicken quadratischen Glasstücken von 85 Millim. (Fläche?), versehen in jedes mit einem quadratischen Loche von 44 Millim., das durch zwei, zusammen 4 Millim. dicke und von einer Metallfassung gehaltenen Glasplatten verschlossen wird. Der eine hiedurch gebildete Zwischenraum bleibt leer, der andere, dessen obere Platte durchbohrt und mit einem Stöpsel versehen ist, dient zur Aufnahme der Flüssigkeit, deren Einwirkung auf das durchgehende Licht untersucht werden soll. Die seitlichen Theile dieser Schirme werden mit schwarzem glanzlosem Papier überklebt, mit welchem auch das ganze Kästchen ausgekleidet ist. Diefs Kästchen, zu welchem so viele Brettchen gehören, als man Maafspapiere von verschiedenem Farbenton hat, nennt der Verfasser *appareil d'exposition*.

Zum Behufe der Beobachtungen wird nun diefs Kästchen auf das Ende des Bodens eines gröfseren offenen Kastens (*boîte d'observation*) gestellt, der 55 Centim. lang, 24 Centim. breit und 62 Centim. tief ist, und am andern Ende, 18 Centim. über dem Boden, ein quadratisches Rohr von 11 Centim. Breite und 80 Centim. Länge hat, das, an der Endwand befestigt, mit dieser einen Winkel von 63° nach aufsen macht. Am Ende dieses Rohrs ist eine Kappe von dichtem schwarzem Zeuge, in welche der Beobachter seinen Kopf steckt, um im Dunkeln zu seyn und das zuvor genannte Kästchen, geschützt vor fremdem Licht, beobachten zu können. ●

Die Beobachtungsweise besteht nun darin, dafs der ganze Apparat in einem grofsen Hofe, geschützt vor der ungleichen Strahlung benachbarter Wände, aufgestellt wird, und der Beobachter die Zeiten misst, welche nöthig sind, damit beide Stücke des chemischen Papiers, das blofs unter Glas und das unter der Flüssigkeit liegende, für ihn verschwinden, d. h. gleichen Ton annehmen, wie das

darunter befindliche Maafspapier besitzt. Das Verhältniß dieser Zeiten nennt der Verfasser *Verhältniß des Verzögerungsvermögens* ¹⁾).

Ein wesentliches Erforderniß für diese Beobachtungen ist, daß der Himmel die rechte Beschaffenheit habe. Er muß entweder ganz heiter oder ganz bedeckt seyn. Aendert sich während der Versuche, von denen jeder gewöhnlich eine Stunde und länger dauert, die Bedeckung, die Temperatur, die Feuchtigkeit oder der Barometerstand bedeutend, so wird das chemische Papier nicht gleichförmig gefärbt, sondern marmorirt, also die Beobachtung unsicher. Auch die Schiefe des einfallenden Lichts hat Einfluß, daher denn die nämlichen Beobachtungen zu verschiedenen Tageszeiten wiederholt werden müssen.

Manchmal wird das chemische Papier, wenn es auch immer auf dieselbe Weise bereitet worden ²⁾, scheckig oder nicht von gleichem Ton mit dem Maafspapier, weshalb von ersterem, vor jedem Versuch, ein Stück abzuschneiden und besonders zu prüfen ist. Manchmal entsteht eine marmorirte Färbung auch dadurch, daß das Papier in seiner Substanz nicht gleichförmig ist oder nicht glatt auf der Unterlage liegt. Uebrigens hat die Feuchtigkeit einen merklichen Einfluß auf die Empfindlichkeit des Papiers; ein etwas feuchtes ist empfindlicher als ganz trocknes ³⁾. Temperatur-Erhöhung schwächt die Empfind-

1) Wir haben hier den Apparat und das Verfahren des Verfassers so kurz und so deutlich wie möglich auseinandergesetzt; wir gestehen indess, daß uns seine Beschreibung (die mit keiner Abbildung versehen ist) über manche einzelne Punkte nicht in's Klare gebracht hat. Namentlich haben wir nicht ermitteln können, ob er auf die Glasschirme sieht, oder darunter weg auf die nackten Papiere. P.

2) Was natürlich bei Lampenlicht geschehen muß, eben so wie man es, bis zum Moment der Beobachtung, gegen alles Sonnen- oder Tageslicht zu schützen hat. P.

3) Bekannt ist ja auch längst, daß alle Metallreductionen im Licht der Gegenwart von Wasser erfordern. Namentlich hat Seebeck gezeigt,

lichkeit des Papiers (vielleicht wegen bewirkter größerer Trockenheit); doch ist der Einfluss der Temperatur bis zu 63° C. unmerklich. Endlich müssen auch noch die Schirme untersucht werden, ob sie, beide leer, gleich wirken.

Als Beispiel des eben beschriebenen Verfahrens mögen folgende, am 1. Mai mit *Wasser* angestellte Beobachtungen dienen.

Anfang der Lichtwir- kung.	Verschwinden des Papiers		Verhält- niss bei- der Zeiten.	Himmelsgegend.	Wetter.
	unter dem Schirm mit Wasser.	unter dem leeren Schirm.			
12 ^h 8' 25"	12 ^h 26' 30"	12 ^h 22' 35"	0,7835	N. sehr heiter	
1 45 0	2 15 0	2 7 30	0,8035	N. dito	
3 11 0	3 32 45	3 27 30	0,7747	SSVV. heiter	
3 38 50	4 12 35	4 6 0	0,8049	SSVV. dito	
4 16 0	4 49 30	4 43 0	0,8059	SSVV. gleichförmig gefleckt	
Mittel 0,7945.					

Aus einer größeren Zahl solcher Beobachtungen findet Hr. M. das Verhältniss des Verzögerungsvermögens für Wasser = 0,7643, d. h. zur Annahme eines gewissen Farbentons, den das chemische Papier in Luft in der Zeit Eins annimmt, bedarf es unter Wasser nur der Zeit 0,7643. Das Licht wird also, vermöge seines Durchgangs durch Wasser, stärker chemisch wirkend (wenigstens auf Chlorsilber).

Alle übrigen vom Verfasser untersuchten schwächen dagegen die chemischen Wirkungen des Lichts, wie folgende Tafel zeigt ¹⁾:

dass *Chlorsilber* unter concentrirter Schwefelsäure nicht vom Licht geschwächt wird (Ann. Bd. IX S. 172), was, nach den vorliegenden Beobachtungen des Verfassers, nur von Abhaltung aller Feuchtigkeit, nicht etwa von einer durch die Schwefelsäure bewirkten Abänderung des Lichts herrühren kann. P.

1) Alle diese Beobachtungen scheinen mit einem einzigen Maasspapier angestellt zu seyn. Wenigstens ist nicht gesagt, ob die Verhältnisse

	Dichtigkeit.	Siedpunkt C°.	Bei Baro- meter- stand.	Verzö- gerungs- ver- hältnisse.
Luft				1,000
Wasser				0,7643
Salzsäure ¹⁾	1,1907			1,2344
Salpetersäure	1,335			1,4872
Schwefelkohlenstoff	1,260	44	750	1,4964
Bittermandelöl	1,053	208	755	2,0034
Copaivaöl	0,886	246	758	1,7044
Terpenthinöl	0,801	154	751	1,7644
Citronenöl	0,8399	172,5	750	2,8258
Rosmarinöl	0,8912	170	175	3,0172
Lavendelöl	0,880	183		3,1405
Kreosot	1,038	204	765	3,9597

Folgende Flüssigkeiten zeigten keine Spur vom Verzögerungsvermögen:

Holländische Flüssigkeit, absoluter Alkohol, Holzgeist, Essiggeist, Chlorbenzoyl, Aether, Naphtha, Phosphorchlorür, Zinnchlorid, essigsäures Methylen, benzoësaures Methylen, Essigäther, Oxaläther, Schwefelsäure (SH), krystallisirte Essigsäure.

Die Mehrzahl der *ätherischen Oele* haben dagegen ein bedeutendes Verzögerungsvermögen. Indefs ändern sie sich in dieser Beziehung, selbst bei Ausschluss der Luft, durch blofse Einwirkung eben so stark, wie man es von ihren chemischen Eigenschaften längst weifs. Belege dazu geben folgende Beobachtungen:

des Verzögerungsvermögens sich bei den verschiedenen Färbungsstoffen ändern.

P.

- 1) Die Salzsäure enthielt 61,62 Proc. Wasser. Der Verfasser meint, dafs diese Säure sowohl wie die Salpetersäure nur wegen ihres grossen Wassergehalts so schwach verzögernd wirkte.

	Vergrößerungs- verhältnisse.
Kopaivöl, frisch destillirt	1,7044
dito, im Stöpselglase einen Monat dem Licht ausgesetzt	2,0400
Bittermandelöl, vollkommen farblos	2,0034
dito, 4 Stunden dem Licht ausgesetzt, kaum gefärbt	2,1156
dito, 12 dito dito, etwas gefärbter	2,2000
Terpenthinöl, frisch destillirt	1,7644
dito, farblos, bei Abschlufs der Luft einen Monat dem Licht ausgesetzt	2,0500
dito, dito bei Zutritt der Luft	2,6153

Die Fette besitzen im geschmolzenen Zustand ein Verzögerungsvermögen, doch ist, wie schon bemerkt, die Empfindlichkeit des chemischen Papiers in höherer Temperatur auch geringer.

Endlich hat der Verfasser noch untersucht, ob das Licht, vermöge des Durchgangs durch Flüssigkeiten, seine chemischen Wirkungen auch auf andere Substanzen als Chlorsilber einbüsse. Zu dem Ende bedeckte er zwei gleiche Papierstücke, eins getränkt mit salpetersaurem Silberoxyd, das andere überzogen mit Chlorsilber, mit einem Schirme von Kreosot. Das erstere schwärzte sich weit schneller als das letztere, während in freier Luft gerade das Umgekehrte stattfindet ¹⁾).

1) Bei Ausschlufs reducirender Mittel färbt sich, wie Scanlan noch neuerdings gezeigt hat (Annal. Bd. XXXXVI S. 632), salpetersaures Silberoxyd gar nicht am Licht. P.

VI. Untersuchung über die Wärmestrahlung des elektrischen Funkens;

von Hrn. Edmund Becquerel.

(Auszug aus den *Compt. rend. T. VIII p. 334.*)

Die folgenden Versuche wurden unternommen, um zu erfahren, ob das Licht (*radiation*) des elektrischen Funkens in der Ferne Wärme erzeuge. Es diente dazu, eine thermo-elektrische Säule, die mit der anzuwendenden Elektrisirmaschine in Einem Zimmer stand. Das zugehörige Galvanometer befand sich in einem anderen Zimmer, und die zur Säule führenden Drähte desselben waren deren Axe parallel. Diefes hatte zum Zweck, eine mögliche Erregung von Inductionsströmen in den Drähten zu verhüten, wozu auch die Stäbchen des Ausladers einen spitzen Winkel bildeten, dessen Oeffnung vom Reflector abgewandt war. Das vordere Ende der Säule war mit einem konischen Reflector versehen, gegenüber den Kugeln des allgemeinen Ausladers (*excitateur universel*), zwischen denen das Ueberspringen der Funken geschehen sollte.

Nachdem Hr. B. sich überzeugt, dafs die Entladung einer Batterie von 18 Flaschen keine Wirkung auf die Magnetnadel hatte, wenn zwischen den Kugeln des Ausladers und der Säule ein undurchsichtiger Schirm aufgestellt war, wurde dieser Schirm fortgenommen, und, in 4 Centimeter Entfernung von dem Reflector, die Batterie abermals zwischen den Kugeln entladen. Die Galvanometernadel wich nicht merkbar ab, wiewohl die Hand, auf einige Secunden an dem Ort der Kugeln gehalten, eine Ablenkung von 25° hervorbrachte.

Auch in 2 Centim. Abstand von der beruften Vorderfläche der Säule (vermuthlich ohne Reflector) bewirkte die

die Entladung der Batterie keine Wärmestrahlung. Bei noch grösserer Annäherung entstanden Inductionsströme. Der Funke bei diesen Versuchen war 2 Centim. lang.

Nach Wiederaufsetzung des Reflectors wurde zwischen diesen und den Auslader, bei 3 Centim. Abstand, ein auf beiden Seiten berußtes Pappscheibchen eingeschoben. Allein bei Entladung der Batterie blieb auch jetzt die Galvanometernadel unbeweglich. Hr. B. vermuthet, daß wenn der Funke länger gedauert und wirklich Wärme ausgestrahlt hätte, diese zum Theil von dem Scheibchen absorbirt und dann durch dessen Strahlung zur Säule übergeführt seyn würde.

Der Versuch wurde nun in der Weise abgeändert, daß man statt des Einen Entladungsfunkens, eine Reihe von Funken anwandte, die zwei Minuten lang mit der Geschwindigkeit von drei bis vier Funken in der Secunde aus der Maschine hervorgelockt wurden. Allein auch jetzt war keine Wärmestrahlung von diesen Funken merkbar; selbst als man den Reflector fortnahm und die Funken in zwei Centimet. Abstand von der berußten Vorderfläche der Säure überspringen liefs, war dies der Fall.

Um eine Wärmestrahlung merkbar zu machen, brachte man nun in die Bahn der Entladung gewisse Körper, die sich zu erhitzen und selbst zu verflüchtigen vermochten. Zwischen den Kugeln des Ausladers wurde nämlich ein Platindraht von 5 Centim. Länge und etwa 0,1 Millim. Dicke ausgespannt. Dieser Draht wurde bei der elektrischen Entladung verflüchtigt, und zugleich wich die Nadel um 2° ab, was eine geringe Wärmestrahlung auf die Säule anzeigt. Ein anderer Platindraht von gleicher Dicke und 10 Centimet. Länge, spiralförmig aufgerollt, wurde geschmolzen und verflüchtigt, und bewirkte eine Ablenkung von 3° in gleichem Sinn.

Eine Platinspirale, an einer isolirenden Handhabe so in die Bahn des Funkens gehalten, daß sie den

Auslader nicht berührte, kam durch die Entladung zum Rothglühen und bewirkte eine kleine Ablenkung. — Ein kleiner Holzcyylinder, auf isolirendem Gestell zwischen den Auslader gebracht, bewirkte dagegen, als eine Reihe von Funken über ihn weggeleitet wurde (die ihn roth erscheinen ließen), in 4 Centimeter Abstand vom Rande des Reflectors, gar keine Wärmestrahlung.

Um den Einfluß der Dauer der Wärmewirkung auf die Erzeugung einer Wärmestrahlung zu zeigen, wurde ein rothglühendes Stück Eisen in einigen Centimetern Abstand vom Rande des Reflectors rasch vor diesem vorübergeführt; sogleich wich die Nadel um 3° ab. Rasche Vorbeiführung der Hand, in 4 Centimet. Abstand, bewirkte dagegen keine wahrnehmbare Strahlung.

Eben so wenig übten geglühte Austerschalen, die durch eine elektrische Entladung zur Phosphorescenz gebracht worden, eine merkbare Wärmestrahlung auf die Säule aus.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das elektrische Licht aus der Ferne (bis herab zu einem Centimeter) keine Temperatur-Erhöhung bewirkt, sobald nicht in der Bahn der Entladung Körper befindlich sind, die sich erhitzen und Wärme ausstrahlen können. Das Ausbleiben der Wirkung kann herrühren, entweder davon, daß der elektrische Funke keine Wärmestrahlen aussendet, oder zu kurze Dauer hat, um auf die Thermo- säule einzuwirken ¹⁾. — Da indeß derselbe Funke aus der Ferne Phosphorescenz in Körpern hervorruft, so ist man jedenfalls zu dem Schluß berechtigt, daß diese Wirkung durch eine Strahlung eigenthümlicher und anderer Art, als die die Wärme-Empfindung erzeugende, hervor- gebracht wird.

1) Letzteres ist wohl das Wahrscheinlichere.

VII. *Betrachtungen und Erfahrungen über die Diathermansie oder Wärmefärbung der Körper; von Hrn. Melloni.*

[Der Hauptinhalt dieser Arbeit ist bereits durch die Notiz in den Ann. Bd. XXXXVIII S. 326 mitgetheilt; wir haben hier daher aus der seitdem in den *Ann. de chim. et de phys. T. LXII p. 40* erschienenen vollständigen Abhandlung nur noch die zum näheren Belege der dortigen Angaben gelieferten Messungen nachzutragen und einige Worte zur Einleitung voranzuschicken. P.]

Nachdem der Verfasser daran erinnert, daß die Fähigkeit der Körper, die verschiedenen Wärmestrahlen in ungleichen Verhältnissen durchzulassen, eine ganz gleiche Ursache habe, wie die, vermöge welcher die verschiedenen Farbenstrahlen einen mehr oder weniger leichten Durchgang durch gefärbte Körper finden, und daher der Ausdruck *Diathermansie* oder *Wärmefärbung* zur Bezeichnung jener Fähigkeit vollkommen gerechtfertigt sey, hebt er als einen merkwürdigen und die Analogie zwischen den Wärme- und Farbenstrahlen scheinbar aufhebenden Umstand hervor, daß man bis dahin nur solche Körper aufgefunden habe, die entweder, wie allein das Steinsalz, allen Wärmestrahlen einen gleichen Durchgang gestatten, und also den farblosen Körpern zu vergleichen seyen, oder solche, welche die Wärmestrahlen aus Quellen von höherer Temperatur, oder, was, wie die Erfahrung gezeigt hat, dasselbe ist, Wärmestrahlen von größerer Brechbarkeit leichter durchlassen, Körper also, die für die strahlende Wärme das vorstellen, was die violetten, indigblauen und blauen für das Licht sind. Er setzt dann hinzu, daß es ihm nach vielen fruchtlosen Versuchen endlich gelungen sey, in dem *Kienrufs* eine Substanz zu entdecken, welche die entgegengesetzte Eigenschaft habe, diejenige nämlich, Wärmestrahlen von

geringerer Brechbarkeit leichter durchzulassen als die aus höherer Temperatur oder von gröfserer Brechbarkeit. Diese Substanz, die demnach einem *rothen* Körper zu vergleichen ist, besitzt zugleich so viel *Diathermanität*, d. h. *Wärmedurchsichtigkeit*, dafs sie auf einen Körper, welcher wie Steinsalz, die von ihr durchgelassenen Strahlen nicht zurückhält, in ziemlich beträchtlicher Menge aufgetragen werden kann, und doch noch einen mefsbaren Wärmedurchgang giebt, an dem sich jene Eigenschaft erweisen läfst.

Zum Belege davon giebt der Verfasser die folgenden Messungen. Die Steinsalzplatte, durch welche die Strahlen der unten genannten Wärmequellen geleitet wurden, war ganz einfach über einem Kerzenlicht in verschiedenem Grade mit Ruß überzogen, jedoch mit der Vorsicht, dafs sie keine Sprünge oder Risse bekam, auch überzeugte sich der Verfasser durch das früher (Annal. Bd. XXXIII S. 33) auseinandergesetzte Verfahren, dafs die so berufste Platte nicht durch ihre eigene Wärme auf die thermo-elektrische Säule einwirkte.

Durchsichtigkeit der Platten.	W ä r m e q u e l l e.					
	Siedendes Wasser.	Metall bei 400°.	Glühendes Platin.	Locatellische Lampe nach Durchgang durch		
				frei.	Glas.	Alaun.
In Galvanometergraden.						
Durchsichtig . . .	24°,6	24°,5	20°,5	17°,7	12°,6	9°,4
Wenig dito . . .	18°,4	18°,2	14°,6	12°,9	7°,5	3°,5
Sehr wenig dito	16°,3	16°,0	12°,2	10°,1	5°,7	2°,2
Blofs für d. Flamme	13°,0	12°,3	9°,3	7°,8	2°,9	0°,9
Blofs für die Sonnenstrahlen . .	10°,2	9°,4	5°,2	4°,0	0°,8	0°,2
Ganz undurchsicht.	8°,4	6°,5	3°,7	3°,1	0°,5	0°,0
dito	5°,1	4°,1	2°,1	1°,8	0°,2	0°,0
dito	3°,5	2°,4	0°,7	0°,2	0°,0	0°,0
dito	2°,3	1°,2	0°,0	0°,0	0°,0	0°,0
dito	1°,2	0°,6	0°,0	0°,0	0°,0	0°,0

Durchsichtigkeit der Platten.	Wärmeeinheitliche.					
	Siedendes Wasser.	Metall bei 400°.	Glühendes Platin.	Locatellische Lampe frei.	nach Durchgang durch Glas.	Alaun.
In Hunderteln der einfallenden Menge.						
Durchsichtig . . .	67,0	66,0	55,0	48,0	34,0	25,0
Wenig dito . . .	50,0	49,0	40,0	35,0	20,0	9,0
Sehr wenig dito	44,0	43,0	33,0	27,0	15,0	6,0
Bloß für d. Flamme	35,0	38,0	25,0	21,0	8,0	2,4
Bloß für Sonnenstrahlen . . .	27,0	25,0	14,0	9,5	2,0	0,5
Ganz undurchsicht.	23,0	18,0	10,0	8,0	1,1	0,0
dito	13,0	11,0	5,7	5,0	0,5	0,0
dito	9,0	6,5	1,9	0,5	0,0	0,0
dito	6,0	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0
dito	3,5	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0

Aus dieser Tafel, besonders aus deren zweiten Theil, wo die durchgegangene Wärmemenge, nicht in den unmittelbar beobachteten Ablenkungen der Galvanometernadel, sondern in Theilen der einfallenden Menge, die immer einer Ablenkung von 33° entsprechend gemacht wurde, ausgedrückt ist, kann man ersehen, daß der Wärmedurchgang um so geringer ausfällt als die Temperatur der Wärmequelle höher ist oder die einfallende Wärme mehr von den stärker brechbaren Strahlen enthält, was z. B. bei den Strahlen der Locatellischen Lampe besonders der Fall ist, wenn sie vorher durch Glas oder Alaun geleitet worden.

Um den Einwand zu begegnen, als sey die Wärme nicht eigentlich durch den Kienrufs, sondern durch dessen Poren gegangen, stellt der Verfasser ein feines Gewebe von Kupfer- oder Eisendraht vor eine klare Steinsalzplatte; da findet sich dann, daß die Strahlen aus allen Wärmequellen gleich gut durchgehen.

Das mit Rufs überzogene Steinsalz stellt also in der That ein System dar, das die Strahlen aus einer

Wärmequelle desto leichter durchläßt, je niedriger deren Temperatur ist.

Am augenfälligsten zeigt sich dieß bei dem schon in Bd. XXXXVIII S. 329 erwähnten Versuch.

Der Verfasser geht nun zu folgender Betrachtung über. Die Parallele, welche zuvor zwischen den beruhten Steinsalzplatten und den bloß Lichtstrahlen von gewisser Brechbarkeit durchlassenden Mitteln gezogen ward, darf nicht über ihre Gränzen ausgedehnt werden. Wollte man sie unterschiedlos auf alle thermoptische Phänomene, namentlich auf die Absorptionserscheinungen, anwenden, so könnte man in grobe Irrthümer fallen; der Grund hievon wird einleuchten, wenn man erwägt, daß in den diathermanen Substanzen die Wärme sich nicht bloß durch Strahlung (*voie immédiate*), wie das Licht in diaphanen Körpern, sondern auch durch Leitung, successive von Schicht zu Schicht, fortpflanzt. Diese letzte Art von Wärme, von der man sich bei den Thatfachen des strahlenden Durchgangs zwar immer befreien kann, muß nothwendig in Betracht gezogen werden bei den Versuchen über die Erwärmung der Körper. Da die Erscheinungen des strahlenden Durchgangs immer vollständig von der bloß geleiteten Wärme getrennt werden können, so folgt, daß sie, was die allgemeinen Eigenschaften der Fortpflanzung betrifft, vollkommen den Erscheinungen der Lichtstrahlen analog sind. Allein anders verhält es sich mit den Absorptionsphänomenen, wo die Wirkung der geleiteten Wärme ein dem Licht fremdartiges Element einführt, die beim strahlenden Durchgang beobachteten Analogien verändert, und oft zu Folgerungen führt, die den Gesetzen der Optik widersprechen.

Diese Betrachtungen werden noch einleuchtender, wenn man sie auf ein specielles Beispiel anwendet. Gesezt es handle sich darum, die Lichtmenge, welche unter dem Einfluß einer unveränderlichen Quelle zur Hinterfläche einer gefärbten Platte gelangt, zu vergleichen mit

der Wärmemenge, die bei irgend einer mit Diathermansie begabten Platte, die der Wärmestrahlung einer Lampe von constantem Niveau ausgesetzt ist, an derselben Hinterfläche aulangt. Die auf die Vorderflächen beider Platten einfallenden Licht- und Wärmebündel verlieren auf ihrer Bahn mehre elementare Strahlen, und die beiden Hinterflächen empfangen nur einen Bruchwerth von der ursprünglichen Strahlung, z. B. nur ein Viertel. Nach dieser Voraussetzung werden drei Viertel des einfallenden Lichts absorbirt und die Hinterfläche der gefärbten Platte wird nur durch ein Viertel der einfallenden Strahlen *erleuchtet*. Gilt aber dasselbe auch für die diathermische Platte? Jeder ahnt die Antwort. Wenn die Hinterfläche der Platte unmittelbar nur ein Viertel der einfallenden Wärme empfängt, so folgt keineswegs, daß sie bloß durch dieses Viertel *erwärmt* werde. Denn mit Ausnahme der kleinen Zahl von Strahlen, die bei der Reflexion verloren gehen, werden alle übrigen nahe an der Vorderfläche aufgefangen, und sie pflanzen sich durch Leitung bis zur Hinterfläche fort. Diese empfängt also nicht bloß, die Strahlen des unmittelbaren Durchgangs, sondern auch einen mehr oder weniger großen Theil der absorbirten Strahlen. Der Rest wird dazu verwandt, die Vorderflächen zu erwärmen, und darauf in dem von den Umständen geforderten Zustand beweglichen Wärmegleichgewichts zu erhalten, d. h. sie zu erhalten in der Temperatur, welche sie erlangt haben, wenn sie auf den mit der Kraft der Strahlung und der Temperatur der Umgebung verträglichen Wärmegrad gekommen sind.

- Lassen wir nun das optische Phänomen bei Seite und erwägen was geschehen wird, wenn wir die diathermane Platte gleich starken strahlenden Wärmefluthen aus verschiedenen Wärmequellen aussetzen. Wenn die Hinterfläche nur die Wirkung des strahlenden Durchgangs erführe, so ist klar, daß sie unter diesen Umständen in sehr verschiedenem Grade erwärmt würde. Denn die vorderen Schichten lassen, je nach der Natur der einfallen-

den Strahlen, eine mehr oder weniger groſſe Menge durch; allein die geleitete Wärme wird zum groſſen Theil die Wirkung der directen Strahlen compensiren. Betrachten wir bloſs zwei Quellen, und nehmen an, zur Fixirung der Ideen, daſs, wenn das bewegliche Gleichgewicht eingetreten iſt, die Hinterfläche der Platte im erſten Fall drei Zehntel, und im zweiten Fall bloſs ein Zehntel der einfallenden Strahlen unmittelbar empfangen. Sey a die Intensität der Strahlung in beiden Fällen; die nahe bei der Vorderfläche aufgefangenen Wärmemengen werden ſeyn $\frac{7}{10}a$ und $\frac{9}{10}a$, und da ſie beim Durchgang durch die Platte einen Verlust erleiden, z. B. bei Ankunft an der Hinterfläche auf $\frac{1}{n}$ ihres ursprünglichen

Werths reducirt werden, ſo hat man $\frac{7}{10}\frac{a}{n}$ und

$\frac{9}{10}\frac{a}{n}$ für die zur Hinterfläche gelangenden Wärmemengen. Fügt man dieſe Gröſſen zu den reſpectiven Wirkungen der directen Strahlung, ſo erhält man

$$\frac{(3n+7)a}{10.n} \text{ und } \frac{(n+9)a}{10.n}$$

für die Summe eines jeden Paares von Wärmefluſs, welche die Hinterfläche der Platte in den beiden Fällen erhält. Nun ſieht man, daſs die beiden Summen nicht gleich ſind; allein ihr Unterſchied wird deſto kleiner als der Werth von n ſich mehr der Einheit nähert, oder, anders geſagt, die Erwärmungen ſtreben in dem Maafſe mehr zur Gleichheit, als der Widerſtand, den die Platte der Wärmeleitung ſetzt, abnimmt; und da dieſer Widerſtand, ſtreng genommen, nie Null iſt, ſo folgt, daſs für alle Arten von Platten die der Hinterfläche mitgetheilte Wärmemenge ſich mit der Qualität der einfallenden Strahlen verändern muſs. Wenn man indels eine ſehr dünne Platte betrachtet, ſo kann, wie leicht begreiflich, die Wirkung des Widerſtandes auf die doppelte Fortpflan-

zung der Wärmefluth für unsere thermoskopischen Mittel ganz unwahrnehmbar werden. Diefes geschieht in der That beständig beim Kienrufs, mit welchen unsere zum Studium der strahlenden Wärme dienenden Instrumente überzogen sind; denn in diesem besonderen Fall können, *was für eine Substanz man auch aufgetragen habe*, die Wärmestrahlen nur bis zu einer sehr kleinen Tiefe direct eindringen. Uebrigens habe ich mich von der Wahrheit dieses auf folgende Weise überzeugt.

Ich verschaffte mir zwei genau gleiche thermo-elektrische Säulen, überzog die eine mit Kienrufs und liefs der andern ganz ihren metallischen Glanz. Beide wurden darauf mit ihren cylindrischen Röhren versehen und mit Stiften, um sie auf dem nämlichen Gestell befestigen zu können. Hierauf stellte ich die berufste Säule zwischen zwei constante Wärmefluthen von sehr verschiedener Qualität, nämlich zwischen die Strahlen von 400° heißem Kupfer und die durch eine dicke Glasplatte geleiteten Strahlen einer Lampe. Ich vollzog die Verbindungen mit dem Rheometer (Galvanometer) und schob die Säule sanft hin und her, bis die Nadel des Instruments sich genau auf dem Nullpunkt der Theilung erhielt. Endlich nahm ich die berufste Säule fort und setzte an deren Stelle die Säule mit blanken Flächen; der Zeiger des Rheometers kam nicht aus seiner Gleichgewichtslage. Wenn nun bei der berufsten Säule die einfallende Wärme an der gegen die Wärmequelle von 400° gerichteten Fläche schwächer gewesen wäre (was stattgefunden haben würde, wenn die dünne Kienrusschicht den beiden durch Leitung fortgepflanzten Portionen der Wärmefluth einen merkbaren Widerstand entgegengestellt hätte), so würde das Rheometer offenbar bei der blanken Säule einen Ueberschufs an Wärme auf der der Platte zugewandten Seite angezeigt haben. Allein die Wirkungen waren in beiden Fällen gleich; mithin übte der Kienrufs keine von der Qualität der Wär-

mestralen abhängige Wirkung aus. Derselbe Schluß findet seine Anwendung auf jede andere Art von Wärme, weil bei Veränderung der Wärmequellen, der Zeiger des Rheometers immer seine Unbeweglichkeit im Moment behält, wo man die berufste Säule gegen die blanke vertauscht.

Wenn man also ein berufstes Thermoskop der successiven Einwirkung verschiedener Wärmestralen von gleicher Intensität aussetzt, so theilt die Rufsschicht dem thermoskopischen Körper immer dieselbe Temperatur mit, welches Ursprungs die Strahlen übrigens auch seyn mögen, oder welche Abänderungen man sie auch vor dem Einfall auf das Instrument hat erleiden lassen. Es ist fast überflüssig auf die hohe Wichtigkeit dieses Satzes für die Lehre von der strahlenden Wärme aufmerksam zu machen.

Zum Schluß stellt der Verfasser noch einige Betrachtungen an über die dunkle Wärme, welche die Strahlung glühender oder brennender Körper begleitet.

Mehre der vorhin angewandten Platten von berufstem Steinsalz waren gänzlich undurchsichtig, und dennoch gaben sie einen merkbaren Wärmedurchgang. Daraus folgt, daß sie nur dunkle Wärme durchlassen, selbst im Fall die Wärmequelle eine große Menge Licht entwickelt.

Dasselbe findet statt bei den Platten von schwarzem Glimmer oder schwarzem Glase, welche auch Wärme durchlassen, wenn sie den Strahlungen glühender Körper ausgesetzt werden.

Allein diese beiden Mittel, dunkle Wärme aus einer und derselben leuchtenden Quelle abzuseiden, liefern keineswegs identische Producte. Denn sehr wenige von den zum berufsten Steinsalz austretenden Strahlen gehen durch klares Glas, während dieses von den Strahlen, welche von einer schwarzen undurchsichtigen Glasplatte ausfahren, leicht durchdrungen wird. Der Unterschied

ist sogar weit größer als man es glauben würde; denn eine Platte gewöhnlichen Glases von 5 bis 6 Millimeter Dicke, läßt die Hälfte der vom schwarzen Glase ausfahrenden Strahlen durch ¹⁾). Nun zeigt aber der bloße Anblick der Tafel über die Durchgänge des beruften Steinsalzes, daß eine Glasplatte kaum für einige der zur beruften Steinsalzplatte austretenden Strahlen durchgänglich ist. ²⁾). *Schließen wir daraus, daß die strahlende Fluth der Flammen und der Quellen von hoher Temperatur nicht bloß verschiedene Arten leuchtender Wärme ³⁾, sondern auch verschiedene Arten dunkler Wärme enthält.*

VIII. Ueber die Absorption der Wärmestrahlen durch die Atmosphäre der Erde; von Hrn. Melloni.

(Aus einem Briefe desselben an Hrn. Arago in den *Ann. de chim. et de phys.* T. LXII p. 334.)

— Die einzigen Stellen in meiner Abhandlung, welche vielleicht einiges Interesse erregen werden, sind die, wo

1) *Ann. de chim. et de phys.* T. LV p. 384. (Ann. Bd. XXXV S. 541).

2) Die Tafel S. 578 zeigt bloß, daß die zum klaren Glase austretenden Strahlen nur äußerst wenig das beruhte Steinsalz durchdringen; allein dies läßt sich auch umkehren, denn früher ist gezeigt worden (*Annal.* Bd. XXXV S. 542), daß die Wärmemenge, welche eine Reihe verschiedenartiger Platten durchdringt, unabhängig von der Aufeinanderfolge dieser Platten ist.

3) Der Verfasser bemerkt, wie früher, daß er hier nur dem üblichen Ausdrucke folge, es aber nach der Entdeckung, daß man dem Licht seine Wärmekraft nehmen könne, klar sey, daß es weder leuchtende noch dunkle Wärme gebe, sondern bloß Wärmestrahlen für sich oder gemischt mit Lichtstrahlen.

sich, zum ersten Male, die Folgerung angeführt befindet, die ich aus einer langen Reihe von Beobachtungen über die Sonnenwärme gezogen habe. Durch mehrmals, mit dem nämlichen Steinsalzprisma wiederholte Analyse dieser Strahlen habe ich nachweisen können, daß das Temperatur-Maximum nicht immer an derselben Stelle des jenseits der rothen Gränze des Spectrums sich ausdehnenden dunklen Raumes liegt, sondern bald mehr, bald weniger von den Farben entfernt, und zwar unter ganz ähnlichen Umständen, was die Kraft der Strahlung, die Heiterkeit des Himmels und die Transmission der Luft betrifft. Ich schliesse daraus, daß die vom Licht entblößten Wärmestrahlen uns in mehr oder weniger großer Menge zukommen, je nach gewissen Zuständen der Atmosphäre, die auf den Durchgang des Lichts keinen Einfluß ausüben. Zwischen dieser Erscheinung und der von Hrn. Daguerre beobachteten in Bezug auf die directe Wirkung der chemischen Radiation bei gleichen Höhen der Sonne über dem Horizont ¹⁾, scheint mir eine große Analogie zu bestehen. Im ersten Fall wäre es der dunkle; jenseits der violetten Gränze liegende Theil dieser Radiation, welcher auf seinem Wege eine mehr oder weniger große Absorption erlitte; vermöge einer gewissen Veränderung, welche die Durchsichtigkeit der Atmosphäre nicht störte. Freilich müßte man in dieser Hypothese annehmen, daß die Durchdringlichkeit der Luft für die chemischen Strahlen in gewissen Fällen von der Durchdringlichkeit für die Lichtstrahlen abweiche, allein haben wir nicht gegenwärtig eine sehr große Zahl von Thatsachen, welche beweisen, daß dem wirklich so sey in Betreff der von der nämlichen Strahlung hervorgerufenen optischen, thermischen, phosphorogenischen und chemischen Wirkungen? —

1) Annal. Bd. XXXXVIII S. 214.

**IX. Methode subjective und complementäre Farbenerscheinungen zu erregen;
con D. Splitgerber.**

Wenn man den Schirm von Milchglas einer Arbeitslampe, welcher übrigens so wenig durchsichtig seyn muß, daß man die Flamme selbst dadurch nicht sehen kann, in mehreren Abtheilungen mit verschiedenen Farben bestreicht, dann dieselbe mehr oder weniger langsam auslöscht, so wird durch den Contrast, im Moment vor dem gänzlichen Verlöschen des innerhalb des Schirms befindlichen Lichts, der Eindruck der complementären Farbe von der vorher besonders in's Auge gefaßten erhalten.

So brachte die rothe Abtheilung bei mir, ehe noch vollkommene Dunkelheit eintrat, die Empfindung des Grün, die blaue besonders lebhaft die des Roth, die gelbe das Blau, die grüne das Violett, und umgekehrt die violette das Grün hervor.

Das ungefärbte milchweiße Glas, welches erleuchtet beim durchfallenden Licht einen Stich in's Gelbliche oder Orange hat, erscheint mir im Moment des Verlöschens blau; aber auch hier waren die directen bläulichen Strahlen der ausgehenden Lampe gewiß nicht die Ursache davon, da dieselben nicht durch den Schirm dringen können, welcher an dünnen Stellen nur rothe Strahlen durchläßt.

Daß übrigens diese subjectiven Farben nicht immer genau die complementären von denen des Sonnenspectrums sind, erklärt sich wohl hinreichend durch die Verschiedenheit und Unreinheit der angewandten Pigmente. Bei diesen Beobachtungen schien es mir vortheilhaft die Augen etwas zu verkleinern und es mögen dadurch die Farbenerscheinungen begünstigt werden, doch sind sie

überhaupt oft abweichend bei verschiedenen Personen, auch klingen zuweilen mehrere Farben nach einander ab.

X. *Ein Schönbein'sches Phänomenon;*
von J. W. Dübereiner.

Hr. Dr. Körner allhier überbrachte mir vor einiger Zeit eine, nach meiner Angabe, aus Wismuth und Kupfer construirte thermo-elektrische Kette, mit der Bemerkung, daß dieselbe absolut unthätig sey, d. h. daß sie weder beim Erwärmen, noch beim Abkühlen an irgend einer Stelle magnetisch reagire. Ich prüfte, dem Wunsche des Hrn. Körner gemäß, den sehr genau und elegant ausgeführten kleinen Apparat, und fand die Aussage desselben vollkommen richtig. Beim Forschen nach der Ursache dieser sonderbaren Erscheinung fielen mir die Andrews-Schönbein'schen Versuche über das *chemisch*-unthätige Verhalten des mit Platin in Berührung stehenden Wismuths gegen Salpetersäure ein, und ich kam dadurch auf den Gedanken, zu versuchen, ob die polarisch todte Kette sich vielleicht durch Eintauchen in Salpetersäure beleben lasse, und der gewissermaßen auf Gerathewohl angestellte Versuch gelang über alle Erwartung; denn ein augenblickliches (kaum 1 Secunde langes) Eintauchen der Kette in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. reichte hin, dieselbe so zu beleben, daß sie schon bei ganz geringer Temperaturveränderung magnetisch reagirte, und beim Erhitzen eines ihrer Enden eine Abweichung der Magnetnadel von 75° bewirkte. Bis jetzt, nach vier Monaten, hat sich diese ihre Thätigkeit nicht vermindert, und es ist kein Grund vorhanden zu fürchten, daß dieselbe nach längerer Zeit wieder abnehmen oder sich auf Null reduciren werde. Ich

überlasse es den Elektrologen und zunächst unserem Schönbein, die weder Hrn. Körner noch mir bekannte Ursache jener absoluten Unthätigkeit der genannten Kette und die der belebenden Wirkung auf dieselbe auf dem Wege des Experiments zu erforschen, und bemerke nur, daß es mir bis jetzt nicht gelungen ist, die Kette durch Behandlung mit chemischen Agentien von der differentesten Art wieder unthätig zu machen.

XI. *Notiz über eine neue Volta'sche Säule;
von C. F. Schönbein.*

Mein Freund Cooper aus London theilte mir vor einiger Zeit die interessante Nachricht mit, daß es ihm gelungen sey, äußerst kräftige Säulen nach dem Grove'schen Princip zu bauen und darin das Platin durch Kohle zu ersetzen. Im Besitz einer kleinen Quantität graphitartiger Kohle, die sich während der Gasentwicklung aus Steinkohlen an den Wandungen einer eisernen Retorte abgelagert hatte, construirte ich mir einen winzigen fünfpaarigen Apparat, dessen Elemente aus amalgamirtem Zink und besagter Kohle bestanden. Letztere liefs ich in concentrirte Salzsäure eintauchen, die in einer porösen Thonzelle enthalten war, und diese umgab ich mit Zinkblech und gesäuertem Wasser. Die chemischen Effecte, welche mir diese Miniatursäule lieferte, waren in der That überraschend groß, und kamen denen sehr nahe, welche ein Platinapparat von gleichen Dimensionen gewährt. Nach den Versuchen des Herrn Cooper verhält sich die elektrolysirende Kraft einer Kohlensäule zu der eines Platinapparats, versteht sich unter übrigens gleichen Umständen, ungefähr wie 32 : 35. Aus diesen Angaben erhellt, daß bei Constructionen

Grove'scher Säulen, anstatt des theuren Platins, recht gut Kohle angewendet werden kann; nur muß diese, soll sie für einen solchen Zweck tauglich seyn, ein möglichst großes Leitungsvermögen besitzen. Holzkohle, wenn lange und sehr heftig geglüht, dürfte sich vollkommen hiezu eignen.

XII. Mikroskopische Untersuchung der Krystallisation des Selens;
von Jul. Fröbel, Prof, in Zürich.

Schon vor längerer Zeit habe ich die mikroskopischen Krystallisationen untersucht, welche die aus Wasserstoffselenid-Selenammonium abgesetzten Selenhäutchen auf ihrer unteren Fläche zeigen, und ich theile jetzt hier die Abbildung der von mir unter dem Mikroskope gesehenen Gestalten mit, gerade wie sie mir erschienen sind, so daß es Jedem überlassen bleibt, welchen Schluß auf das Krystallsystem des Selens er aus ihnen ziehen will.

Mir scheint, die dargestellten Formen beweisen das orthotrimetrische System.

Fig. 1 Taf. III ist eine kleine Gruppe von Krystallen, wie die reducirten Selenhäutchen bei weitem am häufigsten darstellen. Es zeigen sich rechtwinkliche Vierecke, die meist als Flächen von rectangulären Prismen erscheinen, zuweilen aber auch für Flächen von quadratischen Prismen oder Würfeln genommen werden könnten, wie überhaupt diese Formen in Bezug auf das Krystallsystem nichts entscheiden können.

Fig. 2 dagegen scheint mir entscheidend. Man sieht an den beiden Krystallen ganz deutlich einblättrige Structur, wonach dieselbe ächte rectanguläre Prismen des orthotrimetrischen Systems seyn müssen.

Fig.

Fig. 3 scheint diese Structur zu bestätigen.

Fig. 4 zeigt hemimorphe Ausbildung beider Enden. Wären m, m die beiden Flächenpaare des rectangulären Prismas, so müßten n, n einem Prisma $\propto \bar{P}m$ und einem andern $\propto \check{P}m$ angehören; man möchte aber eher vermuthen m seyen die Flächen eines rhombischen Prismas, in welchem Falle n, n zwei gleichwerthige Flächen eines anderen rhombischen Prismas, und o, o durch $m\bar{P}\propto$ und $m\check{P}\propto$ zu bezeichnen, also die Flächen zweier Horizontalprismen wären.

Fig. 5. Von dieser Gestalt lag alles, was nicht dargestellt ist, im Schatten.

Fig. 6 ist von geringer Wichtigkeit. Fig. 7 und 8 scheinen Zwillinge darzustellen. Solche Gestalten mit einem einspringenden Winkel waren verhältnißmäßig häufig. Unter vielen hundert kleinen Krystallgruppen kam eine Gestalt, wie Fig. 4, nur das eine Mal vor. Fig. 7 scheint auch eine Pyramide zu enthalten.

Zürich, Jan. 1840.

XIII. *Entdeckung der arsenigen Säure in dem olivinähnlichen Mineral aus dem Meteoreisen von Atacama in Bolivia und von Krasnojarsk in Sibirien, durch Karl Rumler,*

Kustosadjuncten am k. k. Hof-Mineralien-Kabinette zu Wien.

Die reichhaltige und zahlreiche, in dem k. k. Hof-Mineralien-Kabinette zu Wien vorhandene Sammlung von Meteoriten und das rege wissenschaftliche Interesse des diesem Kabinette vorstehenden Kustos P. Partsch an diesen höchst wunderbaren Naturerzeugnissen, durch dessen Güte mir mehrere Fragmente derselben zu ihrer wissenschaftlichen Bestimmung übergeben wurden, ver-

schaffte mir die gewiß nicht oft sich ereignende Gelegenheit, mich seit beinahe zwei Jahren mit der mineralogischen und chemischen Untersuchung verschiedener Arten von Meteorsteinen beschäftigen zu können.

Im Verlaufe dieser meiner Beschäftigung erhielt ich, als ich das für Olivin gehaltene Mineral aus der seit 1827 bekannten Meteorsteinmasse von Atacama in Bolivia auf einen möglichen Wassergehalt durch einen, nach gewöhnlicher Art angestellten, Glühversuch prüfte, nachdem sich anfangs im kälteren Theile des dazu verwendeten Glaskölbchens ein wenig etwas sauer reagirendes Wasser gesammelt hatte, bei fortgesetztem Glühen ein Sublimat, das sich in Form eines etwa 2 Millimeter breiten Ringes, ungefähr 15 Centimeter über der untersuchten Probe, am Halse des genannten Kölbchens absetzte, während die Probe selbst sich allmählig dunkler färbte und nach abgebrochenem Glühen blaß ziegelroth erschien.

Das so erhaltene Sublimat war weiß, stellenweise in's Milchigte sich neigend, zeigte ein krystallinisches Gefüge, ohne daß jedoch, selbst mit stark bewaffnetem Auge, eine bestimmte Krystallform unterscheidbar gewesen wäre, und ließ sich durch Anwendung von Hitze in Gestalt eines weissen, geruchlosen Rauches leicht vollkommen verflüchtigen. Als ein Theil dieses, bei einem zweiten Versuche zum Vorschein gekommenen Sublimates von dem Halse des Kölbchens vorsichtig losgeschabt, in ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Arsenikproberöhrchen gebracht, und hierauf damit ganz so verfahren wurde, wie es Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie, übersetzt von Wöhler, Bd. III S. 73 u. f. 4. Aufl. angiebt, wurde nicht weit von dem der Probe abgewendeten Ende des Kohlensplitters ein graulichweisser, metallisch glänzender Anflug erhalten, der, nachdem die Spitze der Glasröhre in seiner Nähe abgeschnitten worden war, in der Flamme einer Weingeistlampe erhitzt, unter Verbreitung

des bekannten Arsenikgeruches vollständig verflüchtigt werden konnte.

Eine kleine Probe des Minerals vor dem Löthrohr in der Platinzange erhitzt, erlitt eine sichtliche Abrundung der scharfen Kanten und färbte sich dunkler; während eine eben solche zu äusserst feinem Pulver gerieben, vor dem Löthrohre auf Kohle durch einige Augenblicke der Wirkung der Reductionsflamme ausgesetzt, und während des noch anhaltenden Glühens der Kohle durch eine scharfe Loupe betrachtet, äusserst kleine, silberweisse, metallisch glänzende Kügelchen zeigte, die über die ganze Oberfläche des angewendeten Steinpulvers sehr spärlich zerstreut waren, sich aber schnell verflüchtigten, und die Kohle, kaum merklich, weiss beschlugen. — Mit Soda im Reductionsfeuer behandelt, verbreitete das Steinpulver keinen Geruch, wenigstens nahm ich einen solchen nicht gewahr. Eben so wenig wollte es gelingen einen metallischen Anflug dadurch zu erhalten, dass eine feingepulverte Probe der Substanz mit kohlehaltiger Sodagemengt und in einem Kölbchen, dessen Hals durch Ausziehen nahe an der Kugel verengt worden war, geglüht wurde.

Zuletzt wurden 91,6 Milligrm. des äusserst fein geriebenen Steinpulvers mit dem sechsfachen Volumen salpetersauren Kalis im Achatmörser wohl gemengt, das Gemenge, wie es Plattner angiebt, in einem kleinen Platinlöffel sehr stark mit der Oxydationsflamme geglüht, die geschmolzene Masse in einem kleinen Porcellantiegel mit Hülfe der Wärme in Wasser aufgelöst, zur Auflösung etwas Alkohol zugesetzt und die Flüssigkeit sodann durch Filtration von dem gebliebenen Rückstande getrennt. In die durch's Filter gegangene wasserhelle Flüssigkeit wurde bei mässiger Wärme nach und nach so viel Weinstein-säure in Pulverform gebracht, bis auf Lackmuspapier eine saure Reaction erfolgte. Der dadurch in der spirituösen

Flüssigkeit gebildete Niederschlag wurde, nachdem er sich zu Boden gesetzt hatte, auf ein kleines Filter gebracht, und in die klar durchgegangene, etwas erwärmte Flüssigkeit wurde ein kleiner Krystall von salpetersaurem Silberoxyd gethan. Fast augenblicklich entstand dadurch um den genannten Krystall, während sich dieser auflöste, ein wolkenähnlicher, weißer, und als er sich zu Boden setzte, in's Gelbliche spielender, und nach längerer Zeit ein sich in Form eines zimmtbraunen Pulvers nur allmählig absetzender Niederschlag. — Der erstere verhielt sich, mit den üblichen Reagentien geprüft, wie arsenigsaures Silberoxyd, und hatte seinen Grund wahrscheinlich darin, daß die angewendete Menge des salpetersauren Kalis zur Verwandlung der genannten arsenigen Säure in Arseniksäure nicht hinreichte; der letztere war arseniksaures Silberoxyd.

Nach diesen mit der größten Sorgfalt angestellten und durch das Verhalten der untersuchten Substanz bei der quantitativen Analyse, deren Bekanntmachung ich mir bis zur Beendigung meiner Arbeit über mehrere Meteoreisenmassen vorbehalte, bestätigten Versuchen, glaube ich mich zu dem Schlusse berechtigt, daß das in dem Meteoreisen von Atacama vorkommende Mineral *arsenige Säure* enthalte.

Dieses für mich höchst merkwürdige Ergebniss meiner Beschäftigung mit dem in dem genannten Meteoreisen enthaltenen Mineral veranlafte mich, auch die in der Pallas'schen Meteoreisenmasse sich findende Mineralsubstanz nach dem so eben angegebenen Verfahren auf einen Gehalt an arseniger Säure zu prüfen, obgleich dieselbe bereits früher durch Howard, Klaproth, Stromeyer und Walmstedt, und in neuerer Zeit auch durch Berzelius analysirt worden ist, indem mich hiezu der Ausspruch des zuletzt genannten großen Meisters in der Chemie aufmunterte: »daß der jüngere Chemiker öfters die qualitative Analyse vortrefflich macht, obgleich er

aus mangelnden Handgriffen in der quantitativen fehlen kann, während dagegen die größten Meister, aus zu großem Vertrauen auf gewisse, weniger entscheidende Kennzeichen, und aus der mit Jahren zunehmenden Bequemlichkeit, eine Untersuchung vorzunehmen, die vielleicht doch nicht mehr, als man schon vermuthete, bestätigen würde, in ihren qualitativen Bestimmungen nicht selten bedeutende Mißgriffe begangen haben.« (Siehe J. J. Berzelius Lehrbuch der Chemie, aus dem Schwedischen übersetzt, IV. Bandes 2. Abtheilung S. 742. Dresden 1831.) — Zu meinem großen Vergnügen erhielt ich hiebei ein dem obigen ganz gleiches Resultat, so daß ich nicht umhin kann, zu behaupten, daß auch in dem Mineral aus der Pallas'schen Eisenmasse eine, wenn auch noch so geringe Menge *arseniger* Säure enthalten sey. Schließlich bemerke ich noch, daß ich in den terrestrischen Olivinen, deren ich mehrere auf die angeführte Weise untersuchte, auch nicht die geringste Spur dieser Säure auffinden konnte.

XIV. *Ueber den Antigorit, ein neues Mineral; von Eduard Schweizer in Zürich.*

Dieses Mineral befindet sich in der Mineraliensammlung des Hrn. David Friedr. Wiser dahier, der, die Güte hatte, mir davon zur Analyse die nöthige Quantität verabfolgen zu lassen.

Nach Hrn. Wiser ist die mineralogische Charakteristik des Antigorits folgende:

Nicht krystallinisch.

Sehr dünn und gerad-schiefrig.

Härte $\approx 2,5$ (ritzt Gypsspath, wird von Kalkspath geritzt).

Spec. Gew. 2,622 (Mittel aus wiederholten Wägungen mit verschiedenen Stücken bei 12° R.).

Wenig glänzend.

In dünnen Platten halb durchsichtig, in ganz dünnen Blättchen durchsichtig.

Farbe bei auffallendem Lichte schwärzlichgrün, bei durchfallendem Lichte lauchgrün. Einige Stellen zeigen schmutzig grünlichbraune Flecken.

Strich weifs.

Fühlt sich fein an, aber nicht fettig.

In dünnen Platten klingend.

Nicht auf die Magnetnadel wirkend.

Das in Hrn. Wisers Sammlung befindliche Stück war ursprünglich 5" lang, 2" breit und 2" dick. Er kaufte dasselbe voriges Jahr von einem mit Mineralien handelnden Bauer aus Oberwallis, nach dessen Aussage diese Substanz in kleineren und gröfseren, bisweilen einen Fufs langen, dünnschiefri gen Platten im Antigorio-Thale bei Domo d'Ossola in Piemont gefunden werden soll. Etwas Näheres über die geognostischen Verhältnisse derselben konnte er von diesem Manne nicht erfahren.

Hr. Wiser giebt das Verhalten des Antigorits vor dem Löthrohre folgendermafsen an:

Im Kolben Wasser gebend, das nicht sauer reagirt. In der Platinzange in ganz dünnen Blättchen an den Kanten zu schmutzig gelblichbraunem Schmelze fliefsend. Die stark geglühten Blättchen werden silberweifs mit einem Stich in's Gelbliche und schwach metallglänzend.

In Borax leicht und in bedeutender Menge lösbar zu klarem, von Eisen gefärbtem Glase.

In Phosphorsalz ebenfalls leicht lösbar zu einem von Eisen gefärbten Glase, das von einem bedeutenden Zusatz nach dem Erkalten milchicht wird.

Mit Soda auf Kohle zu bräunlichgelbem Schmelze

fließend, und auf Platinblech selbst mit Salpeter keine Spur von Mangan-Reaction zeigend.

Mit Kobaltsolution schwarz werdend.

Concentrirte Salzsäure zersetzt den Antigorit, aber etwas schwierig. Die Kieselerde wird flockig ausgeschieden, und man erhält bei abgehaltener Luft eine grünliche Lösung, die, mit Ammoniak übersättigt, einen weissen Niederschlag von Eisenoxydul giebt, der aber bald in das rothbraune Oxyd übergeht. Hieraus geht mit Bestimmtheit hervor, daß das Mineral das Eisen bloß als Oxydul enthielt, was auch schon seine äusseren Eigenschaften wahrscheinlich machen. Salpetersäure zerlegt den Antigorit ebenfalls etwas schwierig; Schwefelsäure hingegen bewirkt die Zersetzung ziemlich rasch.

Behufs der Analyse wurde der Antigorit vermittelst kohlensauren Kalis aufgeschlossen; die Resultate derselben sind folgende:

I. In 1,919 Substanz wurden gefunden:

		In 100 Th.
Kieselerde	0,887	46,22
Eisenoxyd	0,279	Eisenoxydul 13,05
Thonerde	0,040	2,08
Talkerde	0,660	34,39
Wasser	0,071	3,70
	<hr/> 1,937	<hr/> 99,44.

II. In 1,847 Gr. Substanz wurden gefunden:

		In 100 Th.
Kieselerde	0,853	46,18
Eisenoxyd	0,261	Eisenoxydul 12,68
Thonerde	0,035	1,89
Talkerde	0,650	35,19
Wasser	—	3,70
		<hr/> 99,64.

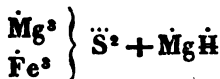
Mittel der beiden Analysen :

		Sauerstoff.	
Kieselerde	46,20	24,00	3 At.
Eisenoxydul	12,86	2,93	} 2 -
Talkerde	34,79	13,46	
Wasser	3,70	3,29	$\frac{1}{2}$ -
Thonerde	1,98		
	<hr/> 99,53.		

Daraus folgt unmittelbar die Formel $\left. \begin{matrix} \text{Mg}^2 \\ \text{Fe}^2 \end{matrix} \right\} \ddot{\text{S}} + \frac{1}{2} \text{H}.$

Da das Eisen in dem Antigorit nur als Eisenoxydul enthalten ist, so ist es unmöglich, daß die kleine Menge von Thonerde, welche die Analyse nachwies, ein Glied einer Formel ausmachen kann, die nur einige Wahrscheinlichkeit für sich hat, und man kann wohl mit Bestimmtheit annehmen, daß sie kein wesentlicher Bestandtheil der Verbindung ist, sondern derselben nur als zufällig beigemengt betrachtet werden muß, wie es auch bei anderen Mineralien der Fall ist, die, wie unten gezeigt werden wird, in naher Beziehung mit dem Antigorit stehen.

Vergleicht man die äußeren Eigenschaften des Antigorits mit denjenigen der serpentinarartigen Mineralien, so wird man schon finden, daß er mit diesen verwandt seyn muß. Durch die Analyse wird es aber außer allen Zweifel gesetzt, daß der Antigorit zu dieser Gruppe von Mineralien gehört. Der Serpentin wird fast allgemein betrachtet als $2\text{Mg}^3\ddot{\text{S}}^2 + 3\text{MgH}^2$. Die angeführte Formel des Antigorits läßt sich mit Leichtigkeit in die Formel



umsetzen. Nach dieser ist also im Antigorit dasselbe Silicat mit Bittererdehydrat verbunden, wie im Serpentin,

nur in andern Verhältnissen. Sie drückt die Zusammensetzung des Antigorits und seine nahe Verwandtschaft zum Serpentin auf eine sehr einfache Weise aus.

Betrachtet man die übrigen mit dem Serpentin verwandten Mineralien, so läßt sich eine interessante Reihe aufstellen, in der der Antigorit seine Stelle einnimmt.

- | | |
|---|---|
| 1) Asbest von Koruck auf Grönland
(von Lappe analysirt) ¹⁾ | $\left. \begin{matrix} \text{Mg}^3 \\ \text{Fe}^3 \end{matrix} \right\} \ddot{\text{S}}^2$ |
| 2) Picrosmin | $3\text{Mg}^3 \ddot{\text{S}}^2 + \text{H}$ |
| 3) Antigorit | $\left. \begin{matrix} \text{Mg}^3 \\ \text{Fe}^3 \end{matrix} \right\} \ddot{\text{S}}^2 + \text{Mg}^1 \text{H}$ |
| 4) Serpentin | $2\text{Mg}^3 \ddot{\text{S}}^2 + 3\text{Mg}^1 \text{H}^2$ |
| 5) Schillernder Asbest von Reichen-
stein (von Kobell anal.) ²⁾ | $3\text{Mg}^3 \ddot{\text{S}} + \text{Mg}^1 \text{H}^3$ |
| 6) Schillerspath
Varietät v. d. Baste (v. Köhler
analysirt) ³⁾ | $\left. \begin{matrix} \text{Mg}^3 \\ 4\text{Fe}^3 \\ \text{Ca}^3 \end{matrix} \right\} \ddot{\text{S}}^2 + \text{Mg}^1 \text{H}^4$ |

Es ist auffallend, daß in den vier letzten Verbindungen das Bittererdehydrat jedesmal so viele Atome Wasser enthält, als Atome von dem Silicat $\text{Mg}^3 \ddot{\text{S}}^2$ mit dem Hydrate verbunden sind.

Bei genauerer Untersuchung würde man vielleicht finden, daß noch andere wasserhaltige Talksilicate, wie z. B. der Speckstein, zu dieser Reihe gehören.

Der Name Antigorit für das beschriebene Mineral ist von dem angeblichen Fundorte hergeleitet worden.

1) Diese Annal. Bd. XXXV S. 486.

2) Grundzüge der Mineralogie, von Kobell, 1838, S. 227.

3) Diese Annalen, Bd. XI S. 210.

XV. Unthätigkeit des Kupfers als positiver Pol einer Säule in Salpeter-Schwefelsäure.

Es ist bekannt, sagt Hr. Grove in den *Phil. Mag. Ser. III Vol. XV p. 292*, am Schlusse eines Aufsatzes über seine neue Säule (Ann. Bd. XXXXVIII S. 300) daß Salpeter-Schwefelsäure sehr langsam auf Kupfer einwirkt, und dieser Umstand in den Künsten benutzt wird, um Silber von Kupfer zu scheiden. Wenn man Salpeter-Schwefelsäure durch die Säule zersetzt, mit Kupfer als negative und Platin als positive Elektrode, so zeigt sich nichts Bemerkenswerthes; es geht ein Strom über, Sauerstoff entwickelt sich am Platin, und das Kupfer wird schwach angegriffen. Nimmt man aber das Kupfer zur positiven Elektrode, so hört die Zersetzung gänzlich auf, das Kupfer wird nicht angegriffen, entwickelt keinen Sauerstoff, und das Galvanometer zeigt nur im ersten Augenblick einen schwachen Strom an.

Diese Erscheinung weicht wesentlich ab von der beim unthätigen Eisen, da dieses letztere Metall, als positive Elektrode, Sauerstoff entwickelt, d. h. als ein nicht oxydirbares Metall wirkt, und den Strom nicht hemmt.

XVI. Tabellarische Uebersicht der Gase und Dämpfe, nach ihrer Zusammensetzung, Verdichtung und Dichtigkeit.

(Schluss von S. 444.)

Erläuterungen.

Acetyl, hypothetisches Radical der Essigsäure.

Acetylhyperchlorid. Die unter diesem Namen und der No. 5^a aufgeführte Verbindung bekommt man, nach Regnault, jedoch unrein, wenn Acetylchlorid mit Chlorgas dem Sonnenlicht (nicht dem Tageslicht) ausgesetzt wird, rein dagegen, wenn man dasselbe Chlorid, welches bekanntlich gasförmig ist, in Antimonhyperchlorid leitet. Letzteres absorbirt es dann, unter Erwärmung und Aufschwellung zum doppelten seines Volums, bis es zuletzt zu einer dunkelbraunen Masse gesteht. Durch Destillation dieser Masse erhält man eine ätherische, dem Elaylchlorid ähnliche Flüssigkeit, die, nach Waschung mit Wasser (zur Befreiung von Salzsäure) und Rectification über Aetzkalk, das reine Acetylhyperchlorid darstellt. Es siedet anfangs bei 90° C., gleich darauf aber und bleibend bei 115°. Seiner Zusammensetzung nach ist es *Essigsäure*, in welcher der Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist. Es ist isomer mit dem Acetylhyperchlorid No. 5^b, worüber unter *Aethylchloridid B* mehr.

Acetyloxyd, hypothetischer Bestandtheil des Aldehyds.

Aethyl, hypothetisches Radical des Aethers.

Aethylchloridide. Mit diesem Namen sind hier einstweilen die ersten vier Producte belegt, welche, unter Mitwirkung des Sonnenlichts, durch Reaction des Chlors auf Aethylchlorid (Chlorwasserstoffäther) entstehen, da-

durch, daß in diesem, d. h. C_2H_5Cl ein Atom H nach dem andern, bis auf das letzte, durch 1 Atom Cl ersetzt wird. Regnault nennt sie *ether hydrochlorique mono-, bi-, tri- und quadrichloruré*.

Aethylchlorid (*A*) wird am besten erhalten, wenn man Chlorwasserstoffäther durch Erhitzen von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in einem Ballon bereitet und ihn sogleich als Gas, nachdem er folgweis durch eine Flasche mit etwas Wasser, durch eine zweite mit concentrirter Schwefelsäure und durch eine dritte wieder mit Wasser gegangen ist, in einen Ballon treten läßt, durch dessen zweite Tubulatur zugleich Chlorgas hineingeleitet wird und aus dem eine enge Röhre successiv zu zwei Flaschen führt. Ist dann der Ballon in Sonnenschein gestellt, so sammelt sich in der ersten dieser Flaschen das Product für sich, und in der zweiten gemengt mit Chlorwasserstoffsäure, die in großer Menge gebildet wird. Zur Einleitung des Processes ist Sonnenschein erforderlich; hernach geht er auch im Schatten fort. Der Aether muß im Ueberschuß gehalten werden, sonst entstehen zugleich die folgenden Producte. Treten die Gase im richtigen Verhältniß zusammen, so entweicht fast nichts aus der zweiten Flasche, und man erhält in dieser, binnen 6 bis 8 Stunden, 250 bis 300 Grm. vom neuen Product (das in der ersten Flasche enthält gewöhnlich etwas von den Producten *B*, *C*, *D*). Man wäscht es nun mit Wasser, destillirt es im Wasserbade erst für sich, dann mit Aetzkalk, dabei die ersten Tropfen wegschüttend. So erhält man es rein, als eine farblose, sehr dünnflüssige, süß und pfefferartig schmeckende und wie Elaylchlorid riechende Flüssigkeit. Das Aethylchlorid (*A*) $= C_2H_5Cl - H + Cl$ hat die Zusammensetzung des Elaylchlorids (der holländischen Flüssigkeit), unterscheidet sich aber von diesem, außer Siedpunkt und Dichtigkeit im flüssigen Zustand, dadurch, daß es sich ohne Veränderung über Kalium destilliren läßt, und daß es

auch nicht durch Destillation mit einer alkoholischen Aetzkalilösung in Acetylchlorid und Chlorwasserstoffsäure zerlegt wird, sondern dabei meist unverändert bleibt, nur ganz wenig Chlorkalium und braunes Harz, vielleicht wegen vorheriger Umwandlung in Aldehyd, liefert.

Aethylchloridid (B) bildet sich, wenn das Product *A* in einem Destillationsgefäß mit Wasser übergossen, und mit Chlor, das sich darin in großer Menge löst, gesättigt wird. Läßt man hierauf (nicht früher, weil sonst eine Art Explosion erfolgt) helles Tageslicht oder Sonnenschein hinzu, so tritt die Reaction ein und man kann nach zwei Tagen die Hälfte überziehen. Der Rückstand wird noch ein oder das andere Mal auf gleiche Weise behandelt und dann das Ganze der Destillation unterworfen. Das Destillat ist ein Gemenge der Producte *B*, *C*, *D*, die indess, mit Hülfe der Beobachtung des Siedpunkts, und durch mehrmalige Theilung des Uebergegangenen und getrennte Rectification der einzelnen Portionen, wenn gleich schwierig, getrennt werden können. — Das *Aethylchloridid B* ist isomer mit dem Acetylhyperchlorid No. 5^a, also, wie dieses, Essigsäure, in welcher der Sauerstoff durch Chlor ersetzt ist. Seine Bildung aus dem Aethylchlorid erfolgt gemäß der Formel $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} - \text{H}_2 + \text{Cl}_2$. Durch eine alkoholische Lösung von Aetzkali wird es, selbst in der Siedbitze, kaum zersetzt. Erst nach mehrmaliger Destillation mit derselben bekommt man eine merkbare Menge Chlorkalium; nach Absonderung dieses giebt die eingedampfte Flüssigkeit, bei Behandlung mit Schwefelsäure, einen sehr deutlichen Geruch nach Essigsäure. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_3$ ist also durch das Kali in $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ umgewandelt.

Aethylchloridid (C) ist $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} - \text{H}_3 + \text{Cl}_3$. Seine Zusammensetzung $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ entspricht der Aepfelsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$. Bei Erhitzung mit einer alkoholischen Aetzkalilösung erhält man indess zwar etwas Chlorkalium, aber doch keine sichere Anzeige von äpfelsaurem Kali.

Aethylchlorid (*D*) ist $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{H}_4 + \text{Cl}_4$. Es wird leichter als die vorherigen von der alkoholischen Aetzkalilauge zersetzt, und giebt beim Erhitzen damit viel Chlorkalium und eine ölige Flüssigkeit, indess von veränderlicher Zusammensetzung. Kalium wirkt in der Kälte nicht darauf ein; damit erhitzt, erfolgt eine äußerst heftige Explosion, unter Ablagerung von Kohle. Regnault gelang es nicht, dasselbe ganz rein vom Producte *C* zu erhalten.

Das letzte Product der Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid ist das Faraday'sche *Kohlenhyperchlorür* $\text{C}_2\text{Cl}_6 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} = \text{H}_4 + \text{Cl}_5$. Siehe dieses.

Aethylcyanid, (*Cyanwasserstoffäther*) die von Pelouze entdeckte Verbindung (Annal. Bd. XXXII S. 104), bisher noch nicht in Gasgestalt gewägt.

Aethylsulfid (*Schwefelwasserstoffäther*), bereitet Regnault, indem er, in einem Destillationsgefäße, eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium (Aetzkalilauge mit Schwefelwasserstoff gesättigt und noch mit eben so viel Aetzkalilauge versetzt) mit dem Gase von Aethylchlorid (Chlorwasserstoffäther) sättigt, und unter fortwährendem Hineinleiten dieses Gases bei gelinder Hitze der Destillation unterwirft. Das Destillat, durch Waschen mit Wasser vom mit übergegangenen Alkohol geschieden, ist der neue Aether, der unangenehm durchdringend knoblauchartig riecht ¹). Dieser Aether ist Chlorwasserstoffäther, worin das Chlor durch Schwefel ersetzt ist. Er kann betrachtet werden entweder als $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{S}$ oder als $\text{C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2\text{S}$.

Ameisensäure-Hydrat. Dichtigkeit nach Dumas's Methode bestimmt. Bineau fand auch, daß der Dampf dieses Hydrats sich zu gleichen Volumen mit Ammoniak verbinde.

Amilen bereitet Cahours indem er Kartoffelsuselöl (No. 40 und 125), welches als ein Bihydrat dieses Koh-

- 1) Nimmt man, statt Einfach-Schwefelkalium, Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium, so bekommt man Mercaptan, völlig frei von Thiall.

lenwasserstoffs anzusehen ist, mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt. Es ist farblos, klar und riecht eigenthümlich, aromatisch.

Ammoniak, chlorwasserstoffsäures. Die Dichtigkeit nach Dumas's Methode bestimmt.

Ammoniak, cyanwasserstoffsäures. Die Dichtigkeit bestimmte Bineau folgendermaßen. Zu einem gemessenen Volum Cyanwasserstoffsäure fügte er einen gemessenen Ueberschuß von Ammoniakgas und maafs den Rückstand der Absorption. Es ergab sich dadurch, daß die beiden Gase sich zu gleichen Volumen verbinden. Hierauf erhitzte er in derselben Maafsrohre das Salz, bis es gänzlich in Dampf verwandelt worden, und maafs das Volum abermals. Es war, nach Correction wegen der Temperatur, dem absorbirten Volum gleich. Folglich hatten die Gase sich ohne Verdichtung verbunden.

Ammoniak, schwefelwasserstoffsäures, saures. Die Dichtigkeitsbestimmung geschah von Bineau auf ähnliche Weise, auch dadurch, daß er das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in einer mit Wasserstoffgas gefüllten Meßrohre verdampfen liefs, die Menge des entstandenen Dampfes maafs, und ihn dann successiv mit Kali und Oxalsäure behandelte.

Ammoniak, schwefelwasserstoffsäures, neutrales, bildet sich, nach Bineau, in der Kälte (z. B. bei -18° C.) aus 1 Vol. Schwefelwasserstoff und 2 Vol. Ammoniak. Schon in gewöhnlicher Temperatur zerfällt es in Ammoniak und das neutrale Salz. Die angegebene Verdichtung ist nur hypothetisch, (Richtiger wäre es wohl, dies Salz als basisch und das vorhergehende als neutral zu betrachten. P.)

Ammoniak, tellurwasserstoffsäures. Durch Vermischen von Ammoniak mit einem Gemenge von Wasserstoff und Tellurwasserstoff, und Wiedervergasen des gebildeten Salzes, ward, nach Correction wegen der Temperatur gefunden, daß das Volum der Verbindung gleich

sey der Summe der Volume der Bestandtheile. Abermalige Condensation des Salzes, Entfernung der nicht absorbirten Gase, abermalige Vergasung des Salzes und Zersetzung seines Dampfes durch Kali lehrte, daß es die Hälfte seines Volums an Ammoniakgas enthielt.

Amyl (in Atomen: $C_{10}H_{22}$), hypothetisches Radical im Kartoffelfuselöl.

Amyloxyd (in Atomen: $C_{10}H_{22}O$), hypothetischer Bestandtheil desselben Oels.

Amyloxyd-Hydrat. Bei Annahme des Amyls, das Kartoffel-Fuselöl, in Atomen $= C_{10}H_{22}O + H_2O$. Cahours betrachtet dasselbe als Amilen-Bihydrat $= C_{10}H_{20} + 2H_2O$.

Dieses Fuselöl ist in seinem Verhalten dem Weinöl analog. Mit gleicher Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure in der Kälte vermischt, färbt und erhitzt es sich stark, ohne Entwicklung von schwefliger Säure, und bildet eine eigenthümliche Säure, die man, nach Verdünnung und nach Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, unter Abscheidung von schwefelsauren Baryt, als lösliches Barytsalz erhält. Ihrer Zusammensetzung nach ist sie entweder saures schwefelsaures Amyloxyd $= 2SO_3 + C_{10}H_{22}O$ oder wasserhaltiges saures schwefelsaures Amilen $= 2SO_3 + C_{10}H_{20} + H_2O$. Das *Kalialsalz* (welches sehr löslich ist, jedoch in zarten Nadeln krystallisirt und sich auch in Alkohol löst) ist wasserfrei; das ebenfalls sehr lösliche (auch in Alkohol lösliche) *Barytsalz* enthält 1 Atom Wasser. Auch das *Kalk-* und *Bleisalz* haben diese Zusammensetzung, und sind, obwohl krystallisirbar, sehr löslich; jedoch trübt sich die Lösung des ersteren beim Erhitzen.

Amyljodid (*Amilen-Jodwasserstoff*) erhält man durch gelindes Erwärmen und nachheriges Destilliren eines Gemenges von 8 Th. Jod, 15 Th. Fuselöl und 1 Phosphor, Waschen des Destillats mit Wasser, Digeriren mit Chlorcalcium und mehrmaliges Rectificiren. Es ist farblos (wird

(wird jedoch im Sonnenlicht gelblich rosenroth), schmeckt stechend, riecht lauchartig, und läßt sich nicht eher entzünden, als bis es nahe bis zur Dampfbildung erhitzt worden, wo es dann, angezündet, mit purpurrother Flamme brennt. Von wässriger Aetzkallilauge wird es nur langsam zersetzt, von alkoholischer aber rasch, unter Bildung von Jodkalium (und Abscheidung von Amilen?) — Auf analoge Weise läßt sich *Amylbromid* (*Amilen-Bromwasserstoff*) bereiten, welches ähnliche Eigenschaften besitzt, nach Cahours aus $C_{10}H_{20} + H_2Br_2$ besteht, seiner Dichtigkeit nach in Gasform aber noch nicht bestimmt worden ist. — Durch mehrstündiges Hineinleiten von *Chlorgas* in Fuselöl erhielt Cahours, anfangs unter starker, bis zum Sieden steigenden Erwärmung der Masse (zuletzt muß jedoch der Proceß durch Wärme unterstützt, wie anfänglich durch Erkältung gemäßiget werden), und unter fortwährender reichlicher Entweichung von Chlorwasserstoffgas, eine braune, ölige, stark und unangenehm riechende Flüssigkeit, die, um sie rein zu erhalten, erst mit schwacher Lösung von kohlen saurem Natron, darauf mit Chlorcalcium digerirt und dann mehrmals rectificirt werden mußte. So dargestellt, war sie gelblich, hinterher scharf schmeckend, zum Husten reizend, schwerer als Wasser, unlöslich in diesem und alkalischen Lösungen, löslich in Alkohol und Aether. Die alkoholische Lösung, frisch bereitet, fällte salpetersaures Silberoxyd nicht, enthielt aber nach einiger Zeit freie Chlorwasserstoffsäure. Diese Flüssigkeit scheint das für das Kartoffelöl zu seyn, was das *Chloral* für den Alkohol ist, weshalb Cahours sie *Chloramilal* nennt. Ihre Zusammensetzung ist nach $C. = C_{10}H_{17}O_2Cl_2$, die ein dem *Aldehyd* analogen Körper $C_{10}H_{20}O_2$ voraussetzt.

Brenzschleimäther erhält man, nach Malaguti, wenn man 10 Th. Brenzschleimsäure (Ann. Bd. XXXVI S. 78), 20 Th. Alkohol von 0,814 und 5 Th. Chlorwasserstoffsäure 4 bis 5 Mal cohobirt, und bei der letzten

Cohobation die Destillation so weit treibt, daß die Flüssigkeit sich zu färben anfängt. Beim Vermischen des letzten Destillats mit Wasser scheidet sich der Aether ab, als Oel, das sich in Krystalle verwandelt, die, nachdem sie mit Wasser abgewaschen und zwischen Fließpapier getrocknet worden, so oft zu destilliren sind, bis sie in der Retorte keinen Rückstand lassen. So gereinigt, stellt dieser Aether eine farblose, durchscheinende, blättrige Masse dar, ist sanft und sehr fett anzufühlen, riecht stark wie benzoësaures Methylen oder Naphthalin, schmeckt stechend, kühlend bitter, wie ein ätherisches Oel, hinterher wie Anis und Kampher, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniß löslich, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, in gewöhnlicher Temperatur nicht entzündbar. Von Kali und Natron wird dieser Aether nach Art eines jeden zusammengesetzten Aethers zersetzt, von Ammoniak dagegen nicht; Kalk-, Baryt- und Strontianwasser bringen in seinen alkoholischen Lösungen Niederschläge hervor, die auf Zusatz einiger Tropfen Wasser wieder verschwinden. Salpetersäure macht in der Kälte den Aether erst flüssig, löst und zersetzt ihn darauf. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen ihn in der Kälte unzersetzt, bei Erwärmung unter Zersetzung. Auch für sich erleidet dieser Aether mit der Zeit eine Zersetzung, in Folge welcher er sich färbt und bei Destillation einen Rückstand läßt. — Trockner Brenzschleimäther absorbirt trocknes Chlorgas unter Erwärmung in großer Menge, und stellt dann, nachdem der Ueberschuß von Chlor durch Hineinleiten von trockner Luft entfernt ist, eine durchsichtige, syrupartige Flüssigkeit dar, die stark und angenehm riecht, bitter schmeckt, das specif. Gewicht 1,496 bei 19,5 C. besitzt, nicht auf Pflanzenfarben reagirt, bei der Destillation zersetzt wird, sich in Alkohol und Aether löst, vom Wasser und Feuchtigkeit unter Abscheidung von Chlorwasserstoffsäure zersetzt wird, eben so von heißer Aetzkalklauge (unter Ent-

wicklung von Alkohol und Bildung einer rothen Flüssigkeit, die Chlor, aber keine Brenzschleimsäure enthält), und von trocknen Ammoniak, wobei, wenn eine alkoholische Lösung des Aethers angewandt wird, chlorwasserstoffsäures Ammoniak entsteht. Diese Flüssigkeit, von Malaguti éther chloropyromucique genannt, besteht nach demselben aus $C_{14}H_{16}Cl_8O_6$, und wäre also zu betrachten als eine Verbindung von Aether $=C_4H_{10}O$ mit einer eigenthümlichen Säure $=C_{10}H_6Cl_8O_5$, wie der Brenzschleimäther eine Verbindung ist von Aether $=C_4H_{10}O$ und Brenzschleimsäure $=C_{10}H_6O_5$. Die Brenzschleimsäure hätte also bloß 8Cl aufgenommen.

Brom-Phosphor-Wasserstoff. Die Dichtigkeitsbestimmung geschah von Bineau auf die Weise, daß er ein gemessenes Volum des Dampfs der Verbindung (erhalten durch Erwärmen derselben in einer getheilten Röhre) durch schwache Kalilösung zersetzte und das frei gewordene Phosphorwasserstoffgas maafs. Dies betrug dann, nach Correction wegen Feuchtigkeit und Temperatur, fast die Hälfte vom Dampf der Verbindung, versteht sich nachdem auch an diesem die Correction wegen der Temperatur angebracht worden. Andererseits überzeugte er sich, daß die beiden Gase, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff sich zu gleichen Volumen mit einander verbinden.

Caoutchin. Nach den neueren Untersuchungen Bouchardat's ist man vielleicht berechtigt, dieses von Himly dargestellte Destillationsproduct des Kautschucks noch für zusammengesetzt zu halten. B. bekam durch trockne Destillation des Kautschucks und Abkühlung der Vorlage mit Eis und Chlorcalcium, so wie durch gebrochene Rectificationen des Products drei sehr flüchtige Flüssigkeiten. 1) Eine, die schon unter 0° kocht, das spec. Gewicht $= 0,63$ (bei -4° C.) hat (noch leichter als Eupion), in Alkohol und Aether leicht löslich ist, durch concentrirte Schwefelsäure ohne Gasentwicklung geschwärzt

wird und in der stärksten Kälte nicht erstarrt; sie scheint mit einem der von Faraday aus Oel erhaltenen Kohlenwasserstoffe identisch zu seyn. 2) *Eupion*, bei 50° C. siedend und von 0,69 spec. Gewicht bei 15° . 3) Eine neue, *Caoutchène* genannt, bei $14^{\circ},5$ C. (und $0^{\circ},752$) siedend, von 0,65 spec. Gewicht (bei -2° und $0^{\circ},752$), bei -10° C. zu feinen Nadeln erstarrend, in Alkohol und Aether leicht löslich und aus CH_2 bestehend. — Aus dem weniger flüchtigen Destillationsproducte schied er durch gebrochene Rectificationen ein Oel, *Heveène* genannt, ebenfalls aus CH_2 bestehend, das bei 315° C. siedet, bei 21° C. das spec. Gewicht $=0,921$ hat, in stärkster Kälte nicht erstarrt, sich in Alkohol und Aether leicht löst, und von concentrirter Schwefelsäure in eine braune Masse, und ein anderes, bei 228° C. siedendes Oel zersetzt wird. B., der übrigens Himly's Untersuchung nicht kennt, betrachtet das rohe Kautschucköl als ein Gemenge von Heveène mit den flüchtigeren Producten.

Cetën. Der aus dem bei der Verseifung des Wallraths entstehenden Aethal durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure abgeschiedene Kohlenwasserstoff. (Annal. Bd. XXXVI S. 139.)

Cetyl. Das, analog dem Aethyl, in den Ceten-Verbindungen angenommene hypothetische Radical. Der Ceten-Chlorwasserstoff $= 2\text{C}_8\text{H}_{16} + \text{HCl}$ ist darnach Cetylchlorid $= \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}$.

Chlorätheral, erhielt F. d'Arcet bei Rectification einer mit aller Sorgfalt bereiteten holländischen Flüssigkeit im Wasserbade als Rückstand. Es ist eine klare farblose, sehr dünnflüssige, wie Weinöl riechende und angezündet mit grüner Flamme brennende Flüssigkeit, die anfangs bei 140° C. siedet, bald darauf aber und bleibend bei 180° . Ihrer Zusammensetzung nach ist diese Verbindung zu betrachten als Aether, worin ein Volum Wasserstoff durch 1 Vol. Chlor ersetzt ist $= \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_4 - \text{H} + \text{Cl}$.

Chloral. Seiner Zusammensetzung nach kann dieser Körper angesehen werden als Aldehyd, worin drei Viertel des Wasserstoffs durch Chlor ersetzt worden $=\text{CH}_2\text{O}_4 - \frac{3}{2}\text{H} + \frac{3}{2}\text{Cl}$.

Chlorschwefelsäure entsteht, nach Regnault, wenn Chlorgas und schwefligsaures Gas, beide trocken, zu gleichen Volumtheilen mit einander gemengt, in hellen Sonnenschein gestellt werden, wo sie sich dann nach einiger Zeit an den Wänden des Gefäßes in Tröpfchen verdichtet. Von Wasser wird sie sogleich zersetzt, und in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure umgewandelt, von Alkohol in Chlorwasserstoffäther und Weinschwefelsäure. Trockner Baryt und Kalk sind, selbst in der Hitze, ohne Wirkung auf sie. Trocknes Ammoniakgas dagegen verbindet sich mit ihr zu einem leicht zerfließlichen Körper, der zwar die Zusammensetzung $=\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{N}_2\text{H}_6$ hat, von Regnault aber doch als $\text{SO}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_6$ betrachtet wird, weil er, in Wasser gelöst, Chlorbarium nicht fällt, mit Silberlösung einen Niederschlag, der all sein Chlor enthält, liefert, und mit Platinlösung einen, in dem nur die Hälfte seines Ammoniaks enthalten ist. Ihrer Zusammensetzung nach ist die Chlorschwefelsäure zu betrachten als Schwefelsäure, in welcher ein Drittel des Sauerstoffs durch Chlor ersetzt ist.

Chlorwasserstoffsäure, wasserhaltige. Die angewandte Säure hatte constanten Siedpunkt (welchen?) und enthielt 0,20 wirklicher Säure. Die Dichtigkeitsbestimmung geschah von Bineau auf die Weise, daß er einen Ballon von bekanntem Raum-Inhalt, bei gemessener Temperatur und gemessenen Druck, nach dem Dumas'schen Verfahren mit dem Dampf der wasserhaltigen Säure füllte, dann zum flüssigen Zustand erkalten liefs, und nun das Volum des darin enthaltenen Chlorwasserstoffgases durch Neutralisation mit Ammoniakflüssigkeit oder Kalkwasser von bekanntem Gehalt bestimmte. B. hält es für sehr wahrscheinlich, daß, ungeachtet der Beständigkeit des

Siedpunkts dieser Säure, ihr Dampf ein bloßes Gemenge von Chlorwasserstoffgas und Wasserdampf sey. (Weßhalb raucht aber dann concentrirte Chlorwasserstoffsäure an feuchter Luft? P.)

Chlor - Phosphor - Wasserstoff. Auf das Daseyn dieser Verbindung schließt Bineau aus den von H. Rose in dies. Ann. Bd. XXIV S. 151 angeführten Thatsachen. Zusammensetzung, Verdichtung und Dichtigkeit sind hypothetisch analog wie beim Jod-Phosphor-Wasserstoff angenommen.

Cyanbromür. Bineau liefs diese Verbindung in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Meßröhre bei 40° C. verdampfen, maafs das entstandene Dampfvolum, setzte ihm noch etwas Wasserstoff hinzu und verpuffte es dann. Dadurch erhielt er ein dem Dampfe gleiches Volum an Kohlensäure, woraus folgt, daß der Dampf die Hälfte seines Volums an Cyan enthält. Darnach ist die Dichtigkeit berechnet.

Cyanchlorür, gasiges. Dichtigkeit berechnet nach der Angabe von Gay-Lussac, daß das Gas, durch Erhitzung mit Antimon, die Hälfte seines Volums an Chlor verliert.

Cyanchlorür, starres. Dichtigkeit nach Dumas's Methode bestimmt.

Cyanwasserstoff. Dichtigkeit durch directe Wägung bestimmt.

Ditetryl. Von Berzelius vorgeschlagener Name für das Faraday'sche Quadricarburet.

Elaën. Eins der Producte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Olivenöl. Wenn Olivenöl vorsichtig, zur Vermeidung einer Erhitzung, mit concentrirter Schwefelsäure in kleinen Portionen vermischt und 24 Stunden stehen gelassen wird, so bilden sich aus seinen Bestandtheilen Glycerin, Margarin und Olein die drei Säuren: Glycerinschwefelsäure, Margarinschwefelsäure und Oleinschwefelsäure, von denen die beiden letz-

ten in saurem Wasser schwerlöslich sind. Durch Behandlung mit Wasser zerfällt die zweite in Metamargarinsäure, welche gleiche Zusammensetzung mit der Margarinsäure hat (im wasserfreien Zustande $C_{35}H_{67}O_3$) und in Hydromargaritinsäure (im gebundenen Zustande $=C_{35}H_{67}O_3 + H_4O_2$). Und die Oleinschwefelsäure verwandelt sich bei gleicher Behandlung analog in Metaoleinsäure (im freien Zustande $=C_{35}H_{64}O_{4.5}$, im gebundenen $C_{35}H_{62}O_{3.5}$), und Hydrooleinsäure im gebundenen Zustande $=C_{35}O_{64}O_{4.5}$. Diese letztere Säure giebt bei Destillation einen öligen Körper, welcher ein Gemeng ist aus den beiden, vermöge der Verschiedenheit ihres Siedpunkts trennbaren Substanzen, *Elaën* und *Oleën*, welche beide gleiche Zusammensetzung wie das ölbildende Gas haben. Frémy vermuthet, daß sie bei fast allen Destillationen fester Körper gebildet werden. — Das reine Elaën ist weiß, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, in letzterem jedoch weniger als das Oleën, verdampft auf einer Glasplatte freiwillig ohne Spur von Oel zu hinterlassen, riecht durchdringend, brennt mit weißer Flamme und scheint von Schwefelsäure keine Einwirkung zu erleiden. Durch Destillation mit Kali läßt er sich vom beigemengten empyreumatischen Oel befreien.

Elaldehyd. Wenn wasserfreies Aldehyd längere Zeit bei 0° steht, so verliert es allmählig seine Mischbarkeit mit Wasser und verwandelt sich in eine Masse langer, durchsichtiger, eisartiger Nadeln, die bei $+2^\circ$ C. eine durchsichtige, ätherische, wie Aldehyd, obwohl schwächer riechende Flüssigkeit bildet. Es wirkt nicht auf Silberoxyd, wird in der Wärme von concentrirter Schwefelsäure geschwärzt, von Kalihydrat aber nicht gebräunt, und vereinigt sich auch nicht mit Ammoniak. Es weicht, wie man sieht, nur in der Verdichtung vom Aldehyd ab. — Eine andere, ebenfalls mit dem Aldehyd isomere Verbindung, das von Liebig entdeckte *Metaldehyd*, bildet sich, wenn ersteres bei ge-

wöhnlicher Temperatur in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, vorzugsweise, wie es scheint, wenn Körper mit unebener Oberfläche, Chlorcalciumstücke, darin liegen. Es krystallisirt in 4seitigen harten Prismen, die leicht zerreibbar, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohl und daraus wieder krystallisirbar sind, bei 120° C. ohne vorherige Schmelzung verdampfen, und sich dann in der Luft zu feinen schneeartigen Flocken verdichten. Die Dichtigkeit dieser Verbindung ist noch nicht bestimmt.

Elayl. Von Berzelius vorgeschlagener Name für das ölbildende Gas, das auch bis vor Kurzem ziemlich allgemein *Aetherin* genannt wurde.

Elaylchlorid, No. 105 (*Chlorätherin, holländische Flüssigkeit*) $C_4H_8Cl_4$ zerfällt durch Behandlung mit alkoholischer Aetzkalkilauge in Chlorwasserstoff $=H_2Cl_2$ und Acetylchlorid (No. 4) $=C_4H_8Cl_2$. Letzteres, mit Chlor im Sonnenlicht behandelt, giebt Acetylhyperchlorid (No. 5*) $=C_4H_8Cl_6$ ¹⁾. Dieses, mit alkoholischer Aetzkalkilauge behandelt, zerfällt in Chlorwasserstoff $=H_2Cl_2$ und Formylchlorid (No. 119) $=C_4H_4Cl_4$. Durch Behandlung des Acetylhyperchlorids mit Chlor entsteht das Formylhyperchlorür (No. 120) $=C_4H_4Cl_8$, und dieses wird durch alkoholische Aetzkalkilauge in Cl_2H_2 und, wie es scheint, $C_4H_2C_6$ zerlegt.

Elaylchlorid. (B) ist das mit dem vorstehenden isomere Aethylchloridid A No. 15.

Essigsäure-Hydrat. Als eine Ausnahme von sonstiger Regel hebt Dumas hervor, daß ein Volum Dampf dieses Hydrats, nicht $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$, sondern $\frac{1}{3}$ Atom entspricht. Eine Analyse zeigte übrigens, daß das Hydrat, dessen Dampfdichte bestimmt worden, wirklich die Zusammensetzung $C_4H_8O_4$ besaß. (Dumas, *Concours pour une chaire de chimie organique et de pharmacie*, p. 37 (Paris 1838)).

1) Das auch durch Behandlung des Elaylchlorids mit Chlor entsteht $=C_4H_8Cl_4 - H_2 + Cl_2$.

Formal. Diese Flüssigkeit wurde von Gregory bei Destillation eines Gemenges von 2 Th. Holzgeist (Methyloxydhydrat), 2 Th. Braunstein, $1\frac{1}{2}$ concentrirte Schwefelsäure und $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser erhalten, und von Kane durch mehre Analysen als eine Verbindung von 1 At. Ameisensäure + 3 At. Holzäther (Methyloxyd) erkannt $= \text{CHO}_2 + 3\text{CH}_3\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_5$. Malaguti betrachtet sie dagegen als eine Verbindung von 1 At. ameisen-saures Methyloxyd + 2 At. des von ihm dargestellten Methylal $= \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$, hat sie auch durch Destillation theilweis in diese beiden Bestandtheile zerlegt.

Formomethylal Dumas belegt mit diesem Namen das Formal, das er als eine eigenthümliche Verbindung betrachtet. Andere Chemiker, die das Formal bloß für ein Gemeng halten, haben diesen Namen auf das von Malaguti entdeckte Methylal übertragen. (Dadurch ist irrigerweise in der Tafel dem Formomethylal der Siedpunkt und das spec. Gewicht des flüssigen Methylals beigelegt.).

Formosal ist der früher von Liebig (Annalen, Bd. XXVII S. 613) untersuchte Holzgeist, für den Kane (Ann. der Pharm. Bd. XIX S. 180) diesen Namen vorgeschlagen hat. Weidmann und Schweitzer erklären ihn für identisch mit ihrem Xylit (Ann. Bd. XXXXIII S. 610).

Formyl, hypothetisches Radical der Ameisensäure (Formylsäure).

Formylchlorid entsteht, wenn Acetylhyperchlorid (No. 5*) mit einer alkoholischen Lösung von Aetzkali destillirt wird. Der Rückstand ist Chlorkalium, das Destillat die neue Flüssigkeit. Demnach läßt sich das Acetylhyperchlorid betrachten als eine Verbindung von Chlorwasserstoff mit Formylchlorid, als $= \text{H}_2\text{Cl}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_4$. Letzteres ist sehr flüchtig, riecht knoblauchartig, wie Acetylchlorid, und zersetzt sich, selbst in verschlossenen Gefäßen, sehr bald, wobei es sich trübt, und eine weißse

krystallinische Substanz absetzt, die nichts als eine isomere Modification desselben ist. Durch Behandlung mit überschüssigem Chlorgas im Sonnenlicht verwandelt sich das $C_4H_4Cl_4$ in festen Chlorkohlenstoff C_4Cl_{12} . Dasselbe ist der Fall mit dem Acetylhyperchlorid.

Formylhyperchlorür (No. 120). Wenn Acetylhyperchlorid mit Chlor in Ueberschufs behandelt wird, geht es in festen Chlorkohlenstoff über. Wendet man das Chlor aber nicht in Ueberschufs an, und destillirt das Gemenge, so erhält man, wenn man den mittleren, bei $140^\circ C.$ übergehenden Theil des Destillats für sich aufhängt, die mit obigem Namen bezeichnete Flüssigkeit. Durch eine alkoholische Aetzkalilauge, die sich damit erwärmt, wird es in H_2Cl_2 und eine neue ölige, schwere Flüssigkeit zerlegt, die $=C_4H_2Cl_6$ zu seyn scheint. Durch Behandlung mit überschüssigen Chlor, besonders im Sonnenlicht, wird es in festen Chlorkohlenstoff übergeführt.

Formylhyperchlorür (No. 121) ist das Aethylchlorid (C) No. 17. — *Formylhyperchlorid* ist das von Dumas dargestellte *Chloroform*.

Jod-Phosphor-Wasserstoff. Dichtigkeit nach der Dumas'schen Methode bestimmt, mit der Abänderung, dafs die angewandte Menge des Salzes nicht gewägt, sondern aus dem Volum des durch Kali aus ihr entwickelten Phosphorwasserstoffgases bestimmt wurde.

Kohlenchlorid, entsteht aus dem Faraday'schen festen Chlorkohlenstoff (Kohlenhyperchlorür, No. 144) CCl_3 , wenn dieser durch eine mit Glasstücken angefüllte und rothglühende Glasröhre geleitet wird. Die erhaltene Flüssigkeit wird dann nochmals derselben Operation unterworfen, zur Befreiung von überschüssigem Chlor mit Quecksilber geschüttelt, und rectificirt. Die erste Hälfte des Destillats enthält dann nur eine kleine Menge CCl_3 , die durch weitere Rectificationen nicht zu entfernen ist.

Mittelst mehrmaliger Hindurchleitung des Chlörds CCl_2 durch ein glühendes Rohr erhält man eine Substanz in seidenartigen Nadeln, die nach nochmaliger Sublimation nichts anderes ist als *Kohlenchlorür* CCl , d. h. der früher von Julien zufällig erhaltene Chlorkohlenstoff.

Kohlenhyperchlorür. Der von Faraday entdeckte feste Chlorkohlenstoff CCl_3 . Er entsteht durch Behandlung mit Chlor aus dem Formylchlorid und Formylhyperchlorür, als auch aus dem Aethylchlorid (*D*) No. 18, indem dieses dabei das letzte Atom Wasserstoff gegen ein Atom Chlor verliert $=\text{C}_2\text{HCl}_3 - \text{H} + \text{Cl} = \text{C}_2\text{Cl}_6$. Regnault nennt daher den auf diese Weise bereiteten Chlorkohlenstoff *ether hydrochlorique quintichloruré*, und bezeichnet diese Darstellungsweise als die bequemste. Das Kohlenhyperchlorür kann ohne Veränderung mit einer alkoholischen Lösung von Kali destillirt werden. Dagegen giebt es zu einer lebhaften Reaction Veranlassung, wenn dasselbe, in Alkohol gelöst, mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium erwärmt wird. Bei dieser Reaction, die so heftig ist, daß man erstere Lösung nur in kleinen Dosen zu der letzten setzen darf, wird Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Chlorkalium gefällt, und, wenn man darauf das Ganze mit Wasser einer Destillation unterwirft, geht Kohlenchlorid CCl_2 über, der auf diese Weise am leichtesten rein darzustellen ist. Auf die übrigen Aethylchloridide wirkt das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium nicht ein.

Kohlenhyperchlorid wird erhalten, wenn man in Formylhyperchlorid (Chloroform) einen Strom Chlorgas leitet und der Destillation unterwirft, so oft, als sich noch Chlorwasserstoff entwickelt. Die entstandene Flüssigkeit bedarf dann zu ihrer Reinigung nur noch des Schüttelns mit Quecksilber und einer Rectification. Durch Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium wird dieser Chlorkohlenstoff nicht verändert. Dagegen wird er bei Hindurchleitung

durch ein glühendes Rohr zerlegt, je nach dem Hitzgrad und der Dauer der Operation, in CCl_2 , in CCl , und, wie Regnault vermuthet, in ein mit dem Faraday'schen Chlorkohlenstoff isomeres Hyperchlorür CCl_3 , dessen Dampfdichte sich ihm bei einem, freilich nur mit sehr geringer Menge angestellten Versuch, $=4,082$ ergab.

Man kennt demnach gegenwärtig wenigstens vier Chlorkohlenstoffe, nämlich: CCl (Julin's Chlorkohlenstoff) in gewöhnlicher Temperatur starr, CCl_2 flüssig, CCl_3 (Faraday's Chlorkohlenstoff) starr, und CCl_4 flüssig.

Kohlenwasserstoffe. Die Zahl derselben ist durch die neueren Untersuchungen ansehnlich vermehrt. Wenn man blofs die, ihrer Dichtigkeit in Gasgestalt nach bestimmten aufzählt, und dabei die hypothetischen; *Acetyl*, *Aethyl*, *Amyl*, *Cetyl*, *Formyl*, *Mesityl*, *Methyl* ausschließt, so gehören hieher: *Amilën*, *Benzin*, *Bicarburet*, *Caoulchin* (nebst den übrigen aus dem Kautschuck dargestellten Kohlenwasserstoffen), *Cetën*, *Citrën*, *Elaën*, *Elayl*, *Kamphën*, *Menthën*, *Mesitylën*, *Naphtha*, *Naphthalin*, *Oleën*, *Petrolën*, *Quadricarburet*, *Retinnaphtha*, *Retinyl*, *Sumpfgas*, *Terpenthinöl*, *Weinöl*, und die unter No. 151 bis 156 angeführten Körper.

Die Kohlenwasserstoffe No. 151 bis 156, welche Couërbe respective mit den Namen: *tétracarbure quadrihydrique*, *pentacarbure quadrihydrique*, *hexacarbure quadrihydrique*, *heptacarbure quadrihydrique*, *octocarbure quadrihydrique* und *polycarbure hydrique* belegt, wurden von demselben aus dem Oele dargestellt, welches sich bei dem aus Harzen bereiteten Beleuchtungsgase absetzt. Nachdem er dieses Oel rectificirt und mit Chlorcalcium entwässert hatte, unterwarf er es abermals einer Destillation, anfangs bei gelinder und dann bei gesteigerter Hitze, wobei er dann die Producte sonderte, die ihm einen constanten Siedpunkt zu geben schienen.

No. 151, die flüchtigste dieser Flüssigkeiten, besteht

noch nicht bei -15° C.; sie ist isomer mit Faraday's Quadricarburet No. 205, welches in gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist.

No. 153 hat gleiche Zusammensetzung mit dem Retinyl (No. 215), weicht aber in Dichte und Siedpunkt von ihm ab.

No. 154 ist identisch mit der Retinnaphtha No. 213.

No. 155 ist isomer mit dem Retinol No. 214.

No. 156, wie No. 152, wäre eine bis dahin unbekannte Flüssigkeit. Es muß späteren Untersuchungen überlassen bleiben, in wiefern alle diese Substanzen, zu denen noch Faraday's Bi- und Quadricarburet hinzuzurechnen wären, als selbstständige angesehen werden können.

Methylal, erhält man nach Malaguti, wenn man das Gregory'sche *Formal* (Formomethylal) in der nöthigen Menge Wasser (dem 1,76fachen seines Volums) löst, Kali in kleinen Stücken hinzusetzt (welches sehr heftig auf dasselbe einwirkt) und die dabei auf der Lösung sich ausscheidende ätherische Flüssigkeit absondert und über Chlорcalcium rectificirt. Die wäßrige Flüssigkeit enthält nichts als Ameisensäure und Holzgeist. M. betrachtet daher das Formomethylal als 1 At. Methylal $+\frac{1}{2}$ At. ameisensaures Methyloxyd $=C_3H_8O_2+CH_2O=C_4H_{10}O_6$. Durch Behandlung mit oxydirenden Mitteln, Salpetersäure oder saurem chromsauren Kali, wird das Methylal in Ameisensäure verwandelt $=C_6H_{16}O_4-H_{10}+O_5=C_6H_6O_9$.

Methylenchlorid. So heiße hier einstweilen das erste der Producte, welche sich bilden, wenn Methylchlorid (auf ähnliche Weise wie das Aethylchlorid) im Sonnenlicht mit Chlorgas behandelt wird. R. nennt es *ether hydrochlorique de l'esprit des bois monochloruré*. Seine Bildung wird ausgedrückt durch die Formel $C_2H_2Cl_2-H_2+Cl_2=C_2HCl$. Das zweite Product dieser Behandlung, welches man gleichzeitig mit dem ersten erhält,

und vermöge seines höheren Siedpunkts von ihm trennen kann, ist identisch mit dem *Formylhyperchlorid* $= C_4H_3Cl_2 - H + Cl = C_4H_2Cl_3$. Das dritte Product ist der Chlorkohlenstoff No. 145 (*Kohlenhyperchlorid*) $= C_4H_3C_3 - H_3 + Cl_2 = C_4Cl_2$.

Methyloxydide. So sind hier einstweilen die Producte genannt, die durch Behandlung des Methyloxyds (Holzäther) mit Chlor entstehen, indem diesem $= C_2H_6O$ successiv 2, 4, 6 Atome H entzogen und durch eben so viele Atome Chlor ersetzt werden.

Die Einwirkung des Chlors auf den Holzäther ist sehr heftig und giebt leicht zu einer gefährvollen Explosion Veranlassung, weshalb sie denn sehr vorsichtig gehandhabt werden muß. Regnault verfährt folgendermaßen. Er bereitet Holzäther durch Erhitzung eines Gemenges von 1 Holzgeist und 4 concentrirte Schwefelsäure, und läßt das Gas, nachdem es folgwiese eine Flasche mit Wasser, eine Flasche mit Kalilauge (zur Absorbition der schwefligen Säure und Kohlensäure) und eine lange Röhre mit Chlorcalcium (zur Trocknung) durchstrichen hat, in einen Ballon treten, in welchen zugleich Chlorgas, das zuvor mit Wasser gewaschen und durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet worden, geleitet wird, doch etwas entfernt von dem Holzäthergas, damit beide Gase nicht unmittelbar zusammentreten. Mittelst einer dritten Oeffnung steht der Ballon in Verbindung mit einem Vorstofs, der zu einer Flasche führt, welche das Product aufnimmt. Der Apparat wird an einen hellen Ort gestellt, aber nicht in Sonnenschein. Manchmal vergeht eine Stunde ehe die Einwirkung beginnt. Hat sie aber einmal begonnen, was man daran sieht, daß sich der Ballon mit einer Flüssigkeit beschlägt und Chlorkohlenstoffgas entweicht, so muß man die Verhältnisse beider Gase mit Sorgfalt regeln. Sie müssen langsam hineingeleitet werden, damit sie Zeit haben einander zu zerstören und keine zu große Menge des verknallenden

Gemenges entsteht. Färbt sich z. B. der Ballon durch einen Ueberschuß von Chlorgas gelb, weil der Holzäther zu langsam herbeiströmt, und man verstärkt nun den Strom dieses letzteren, so erfolgt fast unfehlbar immer Explosion. In solchem Fall muß man daher den Chlorstrom unterbrechen, und das Holzäthergas langsam hinzutreten lassen, bis der Ballon entfärbt ist. Dessenungeachtet geschieht es doch leicht, daß das Chlorgas sich entzündet und mit rother Flamme im überschüssigen Aethergase brennt.

Die erhaltene Flüssigkeit, durch Destillation gereinigt, ist das Oxydid *A*, von Regnault *éther méthylique monochloruré* genannt; sie ist sehr flüssig, riecht erstickend, zu Thränen reizend, ganz wie Chloroxycarbon-gas, und raucht an der Luft, wahrscheinlich wegen deren Feuchtigkeit. Von Wasser wird sie in gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zersetzt, und der mit Wasser behandelte Theil hat seine ursprüngliche Zusammensetzung. Diese ist $C_2H_6O - H_2 + Cl_2 = C_2H_4OCl_2$.

Durch Behandlung des Oxydids *A* mit Chlor an einem hellen Ort (was zu einer lebhaften Einwirkung, im Sonnenschein sogar zu einer Entzündung Anlaß giebt) entsteht das Oxydid *B*, das sich vermöge seines höheren Siedpunktes von ersterem trennen läßt, ihm sonst im Aeußeren ähnlich ist. Seine Zusammensetzung ist $C_2H_6O - H_4 + Cl_4 = C_2H_2OCl_4$.

Durch weitere Behandlung des Oxydids *A* mit Chlor entsteht das Oxydid *C*, welches, gegen sonstige Fälle von höheren Chlorungen, die Anomalie darbietet, daß es flüchtiger ist als die niederere Stufe, wie es denn auch nur halb die Dichtigkeit in Gasform hat, die man bei ihm vermuthen sollte. Diese ebenfalls äußerst stark und erstickend riechende Flüssigkeit enthält keinen Wasserstoff mehr, sondern ist $C_2H_6O - H_6 + Cl_6 = C_2OCl_6$.

Methylsulfid wird aus *Methylchlorid* auf ganz ähn-

liche Weise bereitet wie das *Aethylsulfid* aus *Aethylchlorid*, nur muß, wegen der Flüchtigkeit des Products, das Destillationsgefäß stark abgekühlt werden. Es ist eine sehr dünnflüssige, höchst unangenehm riechende Flüssigkeit. — Durch Einwirkung von Chlor auf dieß Sulfid entsteht eine ölige Flüssigkeit, die sich aber nicht ohne Zersetzung destilliren läßt. Trocknes Chlor, mit dem Sulfid im Sonnenschein stehen gelassen, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, giebt dagegen eine sehr stinkende Flüssigkeit, die ohne Zersetzung destillirt werden kann, und die Regnault als zusammengesetzt betrachtet aus C_2SCl_6 , analog dem Methyloxyd (*C*). — Aus dem *Aethylsulfid* erhielt er auf ähnliche Weise eine ölige stinkende, bei $24^\circ C.$ das spec. Gewicht 1,673 besitzende, und bei $160^\circ C.$ siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung $= C_4H_2Cl_8O$, also $= C_4H_{10}S - H_8 + Cl_8$. Die Dampfdichte dieser Flüssigkeit konnte er nicht bestimmen, weil sie beim Sieden verändert wurde.

Oleën s. *Elaën*.

Oenol, von Berzelius vorgeschlagener Name für Aceton oder Essiggeist.

Oenyl, von Berzelius vorgeschlagener Name für Mesityl.

Orcin, ein von Robiquet in dem *Lichen delalbat* (*variolaria delalbata*) entdeckter Stoff, den man erhält, wenn man die getrocknete und gepülverte Flechte mit siedendem Alkohol erschöpft, die aus der heifs filtrirten Lösung beim Erkalten sich abscheidenden krystallinischen Flocken absondert, dann zur Extractdicke eindampft, die Masse mit Wasser erschöpft, die wäßrige Lösung zur Syrupsdicke eindunstet und an einen kühlen Ort stellt, wo sich dann braune Nadeln abscheiden, die unreines Orcin sind. Dieses wird nun durch Auflösen in Wasser, Behandeln mit Thierkohle u. s. w. vorläufig gereinigt, darauf durch Bleiessig gefällt, der Niederschlag gewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die

vom

vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit krystallisirt. So bereitet, stellt es kleine, farblose Prismen dar, von süßem ekelhaften Geschmack, die sich in Wasser und Weingeist leicht lösen, leicht zu farbloser Flüssigkeit schmelzen und sich vollkommen verflüchtigen lassen.

Das mit dem Bleisalz erhaltene Orcinbleioxyd hat, nach Dumas, die Zusammensetzung $= C_{18}H_{16}O_3 + 5PbO$. Das freie, sublimirte Orcin dagegen besteht, nach ihm, aus $= C_{18}H_{16}O_3 + H_4O_2$, das krystallisirte aus $= C_{18}H_{16}O_3 + H_{10}O_3 = C_{18}H_{26}O_6$. — Nach einer Analyse von Will (Annal. der Pharm. Bd. XXVII S. 147) besteht dagegen das krystallisirte aus $= C_{18}H_{24}O_8$, wornach dann das mit Bleioxyd verbundene die Zusammensetzung hätte $= C_{18}H_{14}O_8$. Wird das Orcin der gleichzeitigen Einwirkung von Luft, Wasser und Ammoniak ausgesetzt, so verwandelt es sich in *Orcein*, einen schönen rothen Farbstoff. Nach Liebig's Ansicht entsteht das Orcin auf die Weise, daß 1 Atom Orcein $= C_{18}H_{14}O_8$ aufnehmen 5 At. Sauerstoff und 1 At. Ammoniak $= N_2H_6$, wornach dann 1 At. Orcein $= N_2C_{18}H_{20}O_8$, ziemlich übereinstimmend mit der Analyse von Dumas. Trocknes Orcin absorhirt Ammoniakgas, ohne sich zu färben, und giebt es in der Wärme wieder aus.

Petrolen erhielt Boussingault bei Destillation des Erzbarzes von Bechelbronn (Niederrhein) mit Wasser und Rectification des Destillats über Chlorcalcium als ein blafsgelbes, in Aether leicht lösliches Oel, das sich weder mit Schwefelsäure, noch mit Chlorwasserstoffsäure verband. In der Zusammensetzung kommt es mit dem Caoutchin, Citren und Terpentbinöl überein, hat aber in Dampfgestalt die doppelte Dichte dieser Körper; mit dem Weinöl *B* (No. 254) stimmt es sogar in der Dampfdichte, und sehr nahe auch im Siedpunkt u. s. w., so daß Regnault es für identisch oder wenigstens isomer mit diesem hält.

Salicyl, hypothetisches Radical des Salicylhydrärs.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXIX.

42

Salicylhydrür, ein Zersetzungsproduct des *Salicins* (Ann. Bd. XIX S. 300; XX, 53; XXIII, 448, das jedoch nach späteren Analysen von Piria und Mulder $=C_{21}H_{24}O_9+2H_2O$ in der Bleiverbindung $=C_{21}H_{24}O_9+3PbO$), und zugleich, nach Dumas, identisch mit der von Löwig entdeckten Spiräasäure (Spiroylwasserstoffsäure. — S. Ann. Bd. XXXVI S. 386) einem der Bestandtheile des ätherischen Oels von *Spiraea Ulmaria*. Man gewinnt es, nach Piria, aus *Salicin*, wenn man 1 Th. desselben mit 1 Th. saurem chromsauren Kali, $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäurehydrat und 20 Th. Wasser der Destillation unterwirft, nachdem das nach dem Vermischen entstandene Erwärmen und Brausen aufgehört hat. Aus dem *Spiraea*-Oel bekommt man es, an Kali gebunden, durch wiederholte Destillation mit verdünnter Kalilauge.

Das *Salicylhydrür* ist eine schwach gelbliche oder farblose, ölige, entzündliche, mit rufsender Flamme brennende Flüssigkeit, welche (aus *Salicin* dargestellt) die in der Tafel angegebenen Werthe des spec. Gewichts und des Siedpunkts besitzt. Es hat gleiche Zusammensetzung und gleiche Dampfdichte wie die *krystallisirte Benzoësäure* (No. 54) verbindet sich auch mit Basen zu Salzen, die gleiche Zusammensetzung wie die benzoësauren Salze haben, in den Eigenschaften aber sehr von diesen abweichen.

Dumas betrachtet diesen Körper als das Hydrür eines hypothetischen Radicals, *Salicyl* $=C_{14}H_{10}O_4$, das ein Oxyd des gleichfalls hypothetischen Benzoyls wäre und zu einer Reihe ähnlicher Verbindungen wie dieses Anlaß gäbe. In dieser Ansicht hat man folgenden Vergleich:

Benzoyl	$=C_{14}H_{10}O_2$
Benzoylwasserstoff (Bittermandelöl)	$=C_{14}H_{10}O_2+H_2$
Benzoësäure	$=C_{14}O_{10}O_2+O$
Benzoylchlorid	$=C_{14}H_{10}O_2+Cl_2$
Benzoylbromid	$=C_{14}H_{10}O_2+Br_2$

Salicyl	$=C_{14}H_{10}O_4$
Salicylwasserstoff	$=C_{14}H_{10}O_4 + H_2$
Salicylsäure	$=C_{14}H_{10}O_4 + O$
Salicylchlorid	$=C_{14}H_{10}O_4 + Cl_2$
Salicylbromid	$=C_{14}H_{10}O_4 + Br_2$

Liebig zieht indess vor, einstweilen den Salicylwasserstoff als eine mit der Benzoësäure isomere Säure, als $=C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$ zu betrachten; er belegt sie dem zufolge mit dem Namen *salicylige Säure* (Löwig nennt sie *spiroylige Säure*), den Namen Salicylsäure auf die Säure übertragend, die, nach Piria, bei Behandlung der salicyligen Säure mit Kalihydrat im Ueberschufs, unter Wasserstoffgasentwicklung, entsteht, und die Zusammensetzung $=C_{14}H_{10}O_5$ besitzt. — Das Salicylchlorid (eine krystallinische, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol aber leicht lösliche, und mit Alkalien unzersetzt verbindbare Substanz, die entsteht, wenn in salicylige Säure so lange Chlorgas geleitet wird, als noch Chlorwasserstoffsäure entweicht, ist zufolge dieser Ansicht *Chlorsalicylsäure* $=C_{14}H_{10}(O_4Cl_2)$; die Verbindung dieser Säure mit Ammoniak (ein gelber, starrer, in Wasser unlöslicher Körper, der durch Hinüberleiten von trockenem Ammoniak über Chlorsalicylsäure entsteht, und durch Säuren wieder in diese Körper zerlegt wird) ist *Chlorsalicylimid* $=3(C_{14}H_{10}O_2Cl_2) + N_4$; und das *Salicylimid* (goldgelbe glänzende Krystalle, die entstehen, wenn man zu einer concentrirten weingeistigen Lösung von Ammoniak tropfenweise Ammoniak hinzusetzt, den entstandenen Brei schwach erwärmt und erkalten läßt) $=3(C_{14}H_{10}O_3 + H_2O) + 2H_6N_2 - 6H_2O = C_{42}H_{36}O_6N_4$, während das *salicylgsaure Ammoniak* (gebildet durch Vermischen wässriger Lösungen beider Bestandtheile) $=C_{14}H_{10}O_3 + N_2H_6 + H_2O$.

Löwig ist der Ansicht, daß die von ihm und Weidmann gefundene Zusammensetzung der *Spiräasäure*, nämlich $C_{13}H_{12}O_4$ durch Dumas's und Piria's

Arbeiten nicht widerlegt sey (dessen *Organ. Chemie*, Bd. II S. 478).

Salpetersäure, wasserhaltige. Die Dampfdichte nach dem Duma'schen Verfahren bestimmt, auch nach den bei der wasserhaltigen *Chlorwasserstoffsäure* befolgten.

Selenwasserstoff. Bineau bestimmte nur, daß dieses Gas ein dem seinigen gleiches Volum Wasserstoffgas enthält, dadurch, daß er es eine halbe Stunde lang in einer gekrümmten Glocke mit Zinn erhitze.

Suberon. Dieser stark und aromatisch riechende, ölige Körper wurde von Boussingault durch Destillation von Korksäure mit überschüssigem Aetzkalk erhalten. Nach B's Angabe enthält es 3 At. Sauerstoff weniger als die Korksäure ($C_8 H_{14} O_4$), und wird durch Salpetersäure wieder in dieselbe verwandelt.

Sumpfgas. Neuere Untersuchungen von Dumas und Stass einerseits, und Pelouze und Millon andererseits haben gezeigt, daß man dieses bisher nicht künstlich darzustellende Gas, oder wenigstens ein mit ihm isomeres, durch Zersetzung verschiedener Körper mittelst Alkalien darstellen kann. So z. B. erhält man es, wenn 10 Th. krystallisirten essigsauren Natrons mit 40 Th. Aetzbaryt in einer Retorte gelinde erhitzt, oder absoluter Alkohol bei dunkler Rothglühhitze über wasserfreien Baryt geleitet wird, wobei in beiden Fällen Kohlensäure entsteht, die an die Base gebunden bleibt. Diese Zersetzungen sind leicht zu erklären.

Wasserhaltige Essigsäure, d. h. die Verbindung von Essigsäure und Wasser ist $=C_4 H_6 O_3 + H_2 O = C_4 H_8 O_4$. Sie zerfällt in $C_2 O_4 + C_2 H_8$.

Absoluter Alkohol ist $=C_4 H_{12} O_2$. Er zerfällt in $CO_2 + C_3 H_{12}$.

Pelouze und Millon wollen an diesen beiden Gasen und dem eigentlichen Sumpfgas Verschiedenheiten beobachtet haben, und betrachten sie daher nur als iso-

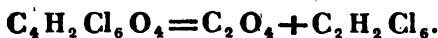
mer. Das eigentliche Sumpfgas soll vom Brom im Tageslicht nur schwierig angegriffen, das aus Alkohol dagegen mit großer Lebhaftigkeit zersetzt und in eine ätherartige Flüssigkeit umgewandelt werden.

Dagegen haben Dumas und Stass eingewandt, daß man bei Hinüberleitung von Alkohol über glühenden wasserfreien Baryt successiv ölbildendes Gas, Sumpfgas, Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas erhalte, und zwar dadurch, daß im ersten Stadium Barythydrat und ölbildendes Gas gebildet werden, im zweiten, durch Einwirkung des Barythydrats auf eine neue Portion Alkohol, essigsaurer Baryt und Wasserstoffgas, und im dritten, durch Einwirkung des Barythydrats auf das essigsäure Salz, kohlenaurer Baryt und Sumpfgas. Dumas will zwar nicht läugnen, daß der Alkohol, bei einer gewissen Temperatur, bloß in Kohlensäure und ein dem Sumpfgas gleiches Kohlenwasserstoffgas zerfallen könne, meint aber doch, die von P. und M. beobachtete Verschiedenheit zwischen beiden könne von einer Verunreinigung mit ölbildendem Gase entstanden seyn.

Dumas hat überdies gefunden, daß das aus der Essigsäure entstehende Sumpfgas C_2H_6 bei vorsichtiger Zusammenbringung mit Chlorgas (entweder, indem man ersterem zuvor Kohlensäure zusetzt, oder indem man beide getrennt in zwei übereinanderstehende Gefäße einschließt, die durch eine enge Röhre gemeinschaften, und von denen das untere das Chlor enthält; sonst entsteht, selbst im Tageslicht, unter Ablagerung von Kohle eine heftige Explosion) ein öliges Körper gebildet wird, der nichts anderes ist als *Kohlenhyperchlorid* $= C_2Cl_8$. Einige Male bemerkte er dabei den Geruch von *Formylhyperchlorid* (Chloroform) $= C_2H_2Cl_6$, so daß er glaubt, dieser Körper (der sich, wie S. 617 erwähnt, auch durch Chlor in C_2Cl_6 verwandelt) werde zuerst gebildet.

Auf ähnliche Weise, wie Dumas das Essigsäure-

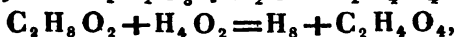
Hydrat durch Alkalien in Kohlensäure und Sumpfgas zerlegte, zerfiel er die *Chloressigsäure* ¹⁾ (welche bei Einwirkung von Chlor und Sonnenlicht aus Essigsäurehydrat entsteht, indem diese $=C_4H_8O_4$ sechs Atome Wasserstoff verliert und sechs Atome Chlor aufnimmt) in Kohlensäure und *Chloroform* (Formylhyperchlorid $=C_2H_2Cl_6$), eine Zersetzung, die aus nachstehender Formel erklärlich wird:-



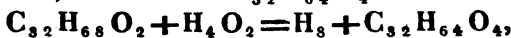
Den *Alkohol* zerlegte er durch Erhitzung mit Kalihydrat, wie schon angeführt, in Wasserstoff und Essigsäurehydrat; begreiflich da:



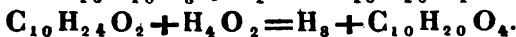
den *Holzgeist* $C_2H_8O_2$ in Wasserstoff und *Ameisensäurehydrat* $C_2H_2O_3 + H_2O = C_2H_4O_4$



das *Aethal* $C_{32}H_{68}O_2$ in Wasserstoff und eine neue Säure, *Aethalsäure* $C_{32}H_{64}O_4$

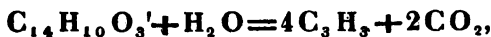


das *Kartoffelöl* $C_{10}H_{24}O_2$ in Wasserstoff und eine ölige Säure, die alle Eigenschaften des *Valeriansäurehydrats* $=C_{10}H_{18}O_3 + H_2O = C_{10}H_{20}O_4$ besaß:

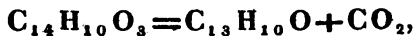


Diese Zersetzungen (von denen die drei letzten, wie man sieht, noch der Beihülfe von 2 Atomen Wasser erfordern) sind ganz von gleicher Natur mit den früher beobachteten Zersetzungen

der *wasserhaltigen Benzoësäure* in *Benzin* und *Kohlensäure*



der *wasserfreien Benzoësäure* in *Benzon* und *Kohlensäure*



1) Annal. Bd. XXXXV S. 336.

der *wasserfreien Essigsäure* in *Essiggeist* und *Kohlensäure*



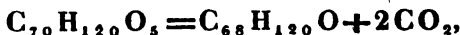
der *Stearinsäure* in *Stearon* und *Kohlensäure*



der *Margarinsäure* in *Margaron* und *Kohlensäure*



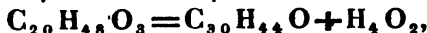
der *Oleinsäure* in *Oleon* und *Kohlensäure*



der *Bernsteinsäure* in *Succinon* und *Kohlensäure*



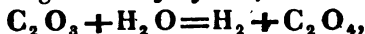
des *Kamphers* in *Kamphron* und *Wasser*



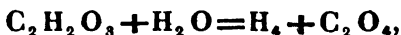
der *Oxalsäure* in *Kohlenoxydgas* und *Kohlensäure*
(durch Erhitzung mit wasserfreiem Baryt)



derselben Säure in *Wasserstoff* und *Kohlensäure*
(durch Erhitzung mit Barythydrat)



der *wasserhaltigen Ameisensäure* in *Wasserstoff*
und *Kohlensäure*



und der von Pelouze beobachteten Umwandlung
der *Kohle*, durch Erhitzung mit Barythydrat, in *Wasserstoff* und *Kohlensäure*



(*Compt. rend. T. IX p. 813. T. X p. 48. 84, 125 260.*)

Tellurwasserstoff. B. bestimmte auch bei diesem Gase nur, durch Erhitzung mit Zinn, daß es ein dem seinigen gleiches Volum Wasserstoffgas enthält.

Triyl. Name, von Berzelius für das Faraday'sche Bicarburet vorgeschlagen.

Valerianäther. Wenn die bei Destillation der Baldrianwurzeln übergehende Flüssigkeit, die sauer reagirt, vom ätherischen Oel getrennt und darauf mit Natron gesättigt wird, erhält man baldriansaures Natron, das, zu

4 Th., mit 5 Th. Weingeist und 2 Th. Schwefelsäure destillirt, den *Baldrian-* oder *Valerianäther* liefert. Dieser ist eine wasserhelle farblose Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser, wohl aber, in allen Verhältnissen, in Alkohol, Aether und Oelen löst, und von Aetzkali (nicht von kohlen saurem Kali) schon in der Kälte in Alkohol und Baldriansäure zerlegt wird. Die *Baldriansäure*, durch Destillation mit Wasser aus einem ihrer Salze geschieden und über Chlorcalcium rectificirt (wobei sie aber unter Ausscheidung von Chlorwasserstoffsäure etwas zersetzt zu werden scheint) ist eine ölige Flüssigkeit, die süßlich, scharf und sauer schmeckt, auf Papier Oelflecke macht (die in der Wärme völlig verschwinden), leicht entzündbar ist, und mit heller, nicht rufsender Flamme ohne Rückstand verbrennt, zu ihrer Lösung 30 Th. Wasser bei 12° bedarf, aber 0,20 Wasser aufnehmen kann, ohne ihre ölige Beschaffenheit zu verlieren, in Alkohol und in Essigsäure von 1,1017 spec. Gewicht in jedem Verhältniß lösbar ist, bei 10° das spec. Gewicht 0,944 besitzt, bei —20° noch flüssig bleibt und bei 132° siedet (ihre Dampfdichte ist noch nicht bestimmt). Siehe Art. *Sumpfgas* (S. 628).

Wismuthchlorid. Dampfdichte nach Dumas's Verfahren bestimmt. Bei der in der Tafel angegebenen Dichtigkeit und Verdichtung ist das Berzelius'sche Atomgewicht des Wismuths = 886,918 zum Grunde gelegt. Nimmt man es, wie Jacquelin thut, = 1330,3 = $\frac{3}{2}$ × 886,918, so besteht 1 Vol. des Chlorids aus $\frac{1}{2}$ Vol. Wismuth und $\frac{3}{2}$ Vol. Chlor und die Verdichtung ist 2 : 1.

Weinöl A. Wurde von Masson bei Destillation einer alkoholischen Lösung von Zinkchlorid erhalten, und zwar gegen das Ende der Operation, als der Siedpunkt auf 160° C. gestiegen war (früher ging Alkohol und Salzäther über). Durch Waschen des erhaltenen Oels mit Wasser und Rectificationen im Wasserbade läßt sich dasselbe in zwei Theile zerlegen, einen unter 100° C. flüch-

flüchtigen und einen weniger flüchtigen. Das flüchtigere Oel ist es, dessen Dampfdichte von Masson bestimmt wurde. Es ist farblos, riecht angenehm, pfeffermünzartig, verflüchtigt sich auf der Hand vollständig, und wird von concentrirter Schwefelsäure geschwärzt, während das weniger flüchtige, welches auf dem Papier Fettflecke macht, von dieser Säure keine merkliche Aenderung erleidet. Für das flüchtigere Oel fand M. die Zusammensetzung 84,6 Kohlenstoff und 15,7 Wasserstoff, ein Verhältniß, welches etwas mehr Wasserstoff enthält, als C_4H_8 verlangt. In dem weniger flüchtigen fand er 87,53 Kohlenstoff und 12,63 Wasserstoff.

Weinöl B. Das von Regnault untersuchte Weinöl stammte von der Bereitung des Aethers im Großen her, und hatte sich abgeschieden, als dieser über Kalk rectificirt worden. Es war gelb, hatte die Consistenz von Olivenöl, das spec. Gew. 0,917 und den Siedpunkt 280° C. Durch zweimalige Rectification über Aetzkalk und eine dritte Rectification über Kalium erhielt es R. von dem in der Tafel angegebenen spec. Gewicht und Siedpunkt. Es war dann sehr flüssig und vollkommen farblos. Das so dargestellte Weinöl absorhirt Sauerstoff mit Begierde, verharzt sich, und dieß Harz, indem es sich in dem Oele löst, macht dasselbe gelb und klebrig. Man muß es daher in wohl verschlossenen Gefäßen aufbewahren. R. glaubt, daß dieses Oel nicht aus der Zersetzung des Alkohols entspringe, sondern von den demselben beigemischten Oelen herrühre; auch ist er der Meinung, daß das *Petrolen* (No. 195) identisch oder wenigstens isomer mit diesem Weinöl sey.

Hienach scheinen die früheren Untersuchungen über das Weinöl (von denen man in neuerer Zeit das flüssige mit dem Namen *Aetherol*, und das starre mit dem Namen *Aetherin* belegt hat) einer abermaligen Wiederholung zu bedürfen.

XVII. *Beobachtung von Nebenmonden.*

Am 9. (wahrscheinlich März) dieses Jahres Abends 10 $\frac{1}{2}$ Uhr beobachtete Hr. Advocat Boysen zu Gravenstein in Schleswig am Monde die Erscheinung, welche in Fig. 8 Taf. III skizzirt ist. — Der Himmel war heiter, besonders in Südwest, wo der Mond stand. Diesen umgab ein weißlicher Ring von etwa zwei Grad Breite und 26 Grad Halbmesser, was letzteres sich daraus ungefähr berechnen liefs, dafs Capella im oberen Rande desselben stand. Auf beiden Seiten des Mondes, etwa 26° von ihm entfernt, befanden sich zwei Nebenmonde, die Schweife von 12 Grad Länge besaßen, und dadurch ein kometenartiges Ansehen hatten. Gerade unter und über dem Monde standen wiederum zwei Nebenmonde, die gar zwei Schweife hatten. Den erwähnten Ring durchschnitt ein gröfserer, der in der Höhe des Mondes parallel mit dem Horizont herumliief, und an Breite und Farbe dem ersteren gleich war. Auch diesem Ringbefanden sich, und zwar in den Quadraturen, Nebenmonde, ein jeder mit zwei Schweifen. Den Durchmesser dieses gröfseren Ringes zu messen, hatte ich nicht Zeit, da er verschwand, als ich ein Instrument auf ihn richten wollte. Er ergiebt sich übrigens aus der Lage des Ringes. Die Strecke dieses Ringes, die den kleineren Ring und den Mond durchschnitt, war nur schwach, gleichsam nur angedeutet. (Aus einer Mittheilung des Hrn. Etatsrath Schumacher in Altona.)

Zusatz von Hrn. Galle. Wenn ich für Gravenstein, dessen Lage mir nicht bekannt ist, Apenrade, also

15' 55" W. von Berlin und 55° 3' N. Br.

annehme, so war der Ort des Mondes für 1840 März 9 (im Briefe steht: am 9. d. M.) um 10^h 30' m. Zt.

AR. 62° 34' *D.* +26° 25',

mithin seine Höhe über dem Horizont $25^{\circ} 33'$ und seine Distanz von Capella $21^{\circ} 57'$. Letztere hatte im Umfange des Ringes gestanden, dieses stimmt also mit den in meiner Abhandlung über Höfe und Nebensonnen (Ann. Bd. XXXIX S. 244) gegebenen Abmessungen dieses Ringes sehr genügend überein. Desgleichen genügt auch die gemessene Distanz der Nebenmonde von 26° , welche bei $25^{\circ} 33'$ Mondböhe (ibid. S. 288) etwa 25° (Mitte) betragen sollte, und kann diese Distanz von 1° in der Unbestimmtheit des Objects oder in ungenauer Zeitangabe seinen Grund haben. Die beiden Nebenmonde über und unter dem Monde, mit zwei Schweifen jeder, waren die Anfänge der Berührungsbogen. Endlich der grössere in der Zeichnung dargestellte Kreis, der gewöhnliche weisse Horizontalkreis, dessen Mittelpunkt das Zenit ist, und dessen Halbmesser im vorliegenden Falle 64° betragen mußte, in der Zeichnung also um ein Drittel zu klein dargestellt ist. Leider sind auch bei dieser Beobachtung keine genaueren Angaben über die Lage der zwei weissen Nebenmonde auf dem Horizontalkreise; nach der Zeichnung ist ihr Azimutalabstand vom Monde etwa 110° , und kann ich daher nur die in der citirten Abhandlung, S. 281, darüber gemachte Bemerkung wiederholen.

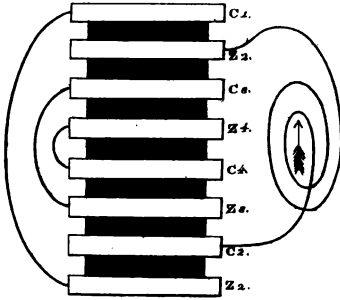
XVIII. *Notizen.*

1) *Natrongehalt des Petalits.* — »In No. 10 Ihrer Annalen von 1839 lese ich, daß Hr. R. Hagen im Petalit Natron neben Lithion gefunden hat. Darauf muß ich bemerken, daß ich dieses schon vor 19 Jahren nachgewiesen (Schweigg. Journal (1820) Bd. XXX S. 185) und gezeigt habe, daß das Lithion eine größere Sätti-

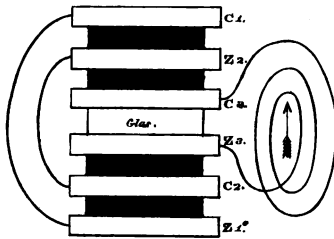
gunnungscapacität besitzt als man damals glaubte. Ich habe aus dem Petalit ganz große Krystalle von phosphorsäurem Natron dargestellt; aber man hat weder diese Angabe noch meine Analyse des schwefelsauren Lithiums beachtet.« (Aus einem Briefe des Hrn. Professor C. G. Gmelin in Tübingen). — Das Versäumnis des Hrn. H. ist nur daraus entsprungen, daß in dem rücksichtlich der früheren Arbeiten sonst so vollständigen und deshalb auch bei dieser Gelegenheit zu Rathe gezogenen Handbuche der Oryktognosie von Leonhard nichts von dem Funde des geehrten Herrn Briefstellers bemerkt steht. Uebrigens bliebe, so weit zu ersehen, Hrn. H. doch das Verdienst der quantitativen Bestimmung des Natrons im Petalit.

2) *Gewitter im Norden.* — In seinem interessanten Aufsatz »Ueber die Häufigkeit der Gewitter in den Polarregionen« (Ann. Bd. XXXVIII S. 609) führt Hr. v. Baer an, daß er sich über das Vorkommen dieser Phänomene im nördlichen Skandinavien nur Eine Angabe, nämlich die von Wegelius zu Utsjöki (fast unter 70° N.) vom J. 1708 habe verschaffen können. Wir glauben daher hier nachträglich bemerken zu müssen, daß Hr. v. Buch unter gleicher Breite, auf dem Altnesfjord, ein sehr heftiges, von erbsengroßem Hagel begleitetes Gewitter erlebt, und überdies ein Beispiel von solchem Phänomen (freilich ohne Hagel) aus einem noch nördlicheren Orte (Kielvig auf Mageroe, über 71° N.) beigebracht hat. Man sehe dessen »*Reise durch Norwegen und Lappland etc.*« oder Gilb. Ann. Bd. XXXI S. 318 und 320.

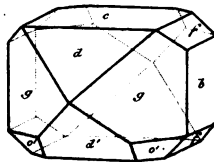
18. a.



19.



20.



14.



16.



C. Grünard & Co.

Fig. 2.

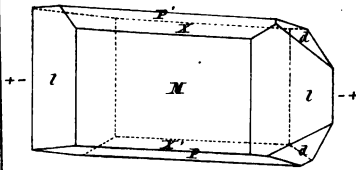


Fig. 5.

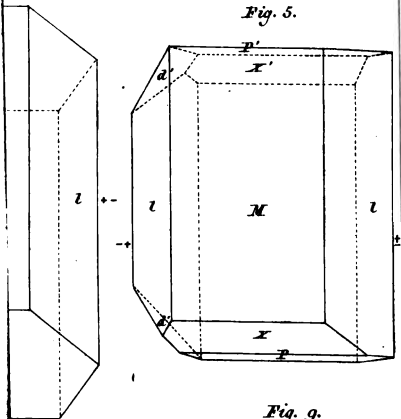


Fig. 9.

